

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY - Freiburg i. B., K. A. HOFMANN - Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, F. M. JAEGER - Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK - Berlin - Dahlem, A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Hundertachtundsechzigster Band

Mit 70 Figuren im Text und 3 Tafeln



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 21. November 1927.

	Seite
H. REMY und TH. WAGNER: Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. VII. Reduktion von Ruthenrichlorid durch Natriumamalgam und durch Alkohol. (29. September 1927.)	1
M. LE BLANC und H. SACHSE: Über das schwarze Nickeloxyd. Bemerkung zu den Ausführungen des Herrn GULBRAND LUNDE über Nickeloxyde. (1. Oktober 1927.)	15
G. GRUBE und K. SCHNEIDER: Die Oberflächenveredelung der Metalle durch Diffusion. 3. Mitteilung. Die Diffusion von Wolfram in Eisen und die Resistenzgrenzen der Eisen-Wolframlegierungen. Mit 4 Figuren im Text und einer Tafel. (29. September 1927.)	17
W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT: Zur Kenntnis der Kupfer-Siliciumlegierungen mit großem Kupfergehalt. (29. September 1927.)	31
RUDOLF WEGSCHEIDER: Der Stoffbegriff und die Phasenregel. (29. September 1927.)	33
G. TAMMANN und G. VESZI: Über die chemische Wirkung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit auf Anlauffarben. Mit einer Figur im Text. (6. Oktober 1927.)	41
G. TAMMANN und G. VESZI: Durch Reiben erzeugte reversible Farbenänderungen von Doppeljodiden. (6. Oktober 1927.)	46
IKUTARO SAWAI und OTOKICHI MORISAWA: Über die Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. (8. August 1927.)	49
KIN'ICHI SOMEYA: Potentiometrische Bestimmung des Cers. Mit einer Figur im Text. (3. August 1927.)	56
WILHELM BACHMANN und LUDWIG MAIER: Zur Wertbestimmung von Adsorbentien. Mit 4 Figuren im Text. (29. August 1927.)	61
G. TAMMANN und H. RABE: Die Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck und die seiner Lösungen von der Konzentration. Mit 8 Figuren im Text. (6. Oktober 1927.)	73
W. HERZ: Zur Kenntnis thermischer Größen. (1. Oktober 1927.)	86
W. HERZ: Innere Reibung und Molekelanzahl. (1. Oktober 1927.)	89
HERBERT BRINTZINGER und WALTER BRINTZINGER: Die Verwendbarkeit vulkanischer Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel. (29. September 1927.)	93
WILHELM BILTZ: Gallertbildung von Cerihydroxyd-Hydrosol. (1. Oktober 1927.)	96
E. ZINTL, G. RIENÄCKER und F. SCHLOFFER: Potentiometrische Bestimmung von Silber, Kupfer und Gold. Mit 2 Figuren im Text. (6. Oktober 1927.)	97
W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT: Zum Verhalten des Thoroxys in Wolframglühdrähten. (1. Oktober 1927.)	107

Heft 2.

Ausgegeben am 16. Dezember 1927.

WILHELM JANDER: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. III. Mitteilung. Heterogene Gleichgewichte bei Systemen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind. Mit 5 Figuren im Text. (6. Oktober 1927.)	113
E. N. GAPON: Zur Kenntnis der Diffusionskoeffizienten und der Ionenbeweglichkeiten. (7. Oktober 1927.)	125
A. SIMON und K. KÖTSCHAU (nach Versuchen von G. BUSS): Über „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen. (6. Oktober 1927.)	129
HERBERT BRINTZINGER: Beiträge zur Kenntnis der Dialyse. I. Mitteilung. Das Abklingungsgesetz der Dialyse. Mit 2 Figuren im Text. (11. Oktober 1927.)	145
HERBERT BRINTZINGER: Beiträge zur Kenntnis der Dialyse. II. Mitteilung. Der Verlauf und die Geschwindigkeit der Dialyse, eine Funktion der „spezifischen Oberfläche“. Mit einer Figur im Text. (11. Oktober 1927.)	150

M. F. M.

	Seite
D. BALAREW: Über neuartige Mischkristalle. VI. Experimenteller Teil mit R. KAISCHEW und G. KRATSCHEW. Mit einer Figur im Text. (29. September 1927.)	154
ALFONS KLEMENC und OSWALD KOHL: Die Eigenschaften flüchtiger Hydride. Die Bildung einer Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ und das binäre System $\text{HCl}-\text{N}_2\text{O}$. Mit 3 Figuren im Text. (29. September 1927.)	163
E. KORDES: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. III. Mitteilung. (24. Oktober 1927.)	177
D. REICHINSTEIN: Das spezifische Adsorptionsvolumen und der elektromotorisch wirksame Raum. Mit einer Figur im Text. (31. Oktober 1927.)	189
ERICH GREULICH: Untersuchung des thermischen Zerfalls von Ferrosulfat. Mit 3 Figuren im Text. (1. Oktober 1927.)	197
ERNST WILKE-DÖRFURT: Zur Entstehung des Chilesalpeters. (24. Oktobers 1927.)	203
N. R. DHAR und D. N. CHAKRAVARTI: Änderung der Zähigkeit und des elektrischen Leitvermögens von Solen beim Altern und die Bildung von Gallerten anorganischer Stoffe. (10. August 1927.)	209
G. TAMMANN und A. SWORYKIN: Zur Reduktion der Alkalicarbonate durch Kohle und die Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle. (13. November 1927.)	218
A. SIMON und W. NETH: Über Filtrationserscheinungen. Mit 18 Figuren im Text. (29. September 1927.)	221
G. TAMMANN und O. LOEBICH: Zum Nachweis von unedleren Beimengungen in Goldblechen. (15. November 1927.)	255
WILLIAM ALBERT NOYES: Illinium. (6. Oktober 1927.)	264

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 20. Januar 1928.

C. WAGNER und WILHELM PREISS: Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz. (3. November 1927.)	265
C. WAGNER: Über den Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure. (3. November 1927.)	279
D. BALAREW: Über neuartige Mischkristalle. VII. (25. Oktober 1927.)	292
P. N. RAIKOW: Eine neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen. (29. Oktober 1927.)	297
A. MAGNUS und F. OPPENHEIMER: Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen. Mit einer Figur im Text. (12. Oktober 1927.)	305
E. DITTLER: Bemerkungen über die Diffusion in Schichtkristallen. (13. November 1927.)	309
ARTHUR SCHLEEDE und ERICH SCHNEIDER: Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit. Mit 4 Figuren im Text. (29. Oktober 1927.)	313
G. TAMMANN und K. BOCHOW: Über die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung. Mit einer Figur im Text. (15. Nov. 1927.)	322
R. BURSTEIN: Über die Titration nach Fajans. 2. Mitteilung. Bestimmung des Mercuroions und Bromions. (1. November 1927.)	325
FRANZ WEVER: Erwiderung an Herrn R. RUER. (28. November 1927)	327
PRIYADARANJAN RÂY und BIJOY KALI GOSWAMI: Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten. (10. August 1927.)	329
N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW: Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen. Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel. (8. August 1927.)	339
E. BRODY und TH. MILLNER: Zur Konstitution des Silbersubfluorids. (21. November 1927)	349
O. K. BOTWINKIN und A. M. TANCHILEWITSCH: Über die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H^+ -Ionen. Mit 2 Figuren im Text. (12. November 1927.)	356
JOSEF HOLLUTA: Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung. (4. November 1927.)	361
Achter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission	369
Register der Bände 166, 167 und 168	371

Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. VII.

Reduktion von Ruthenrichlorid durch Natriumamalgam und durch Alkohol.

Von H. REMY und TH. WAGNER.

Durch Behandeln von Ruthentetroxyd mit konzentrierter Salzsäure erhält man, als Rückstand nach wiederholtem Abdampfen mit diesem Reagens, ein tief dunkelrotbraunes, hygroskopisches Produkt, aus dessen Lösung auf Zusatz von Alkalichloriden die insbesondere von GUTBIER und seinen Schülern untersuchten „Pentachlororutheniate“ auskristallisieren. Der Eindampfrückstand entspricht jedoch in seiner Zusammensetzung nicht der Formel der Pentachlororuthenisäure $H_2[RuCl_5]$ — diese ist im freien Zustande bisher nicht erhalten worden —, sondern einem Ruthenrichlorid $RuCl_3$, das wechselnde Mengen Salzsäure und Wasser enthält, von denen es nur unter besonderen Bedingungen (die wir erstmalig haben ermitteln können) zu befreien ist. Wir wollen den Eindampfrückstand vorläufig als „wasserlösliches Ruthenrichlorid“ bezeichnen zum Unterschiede von dem auf trockenem Wege (durch Erhitzen von Ruthen im Chlorstrom) erhältlichen, in Wasser unlöslichen Ruthenrichlorid.

Ein gleiches Produkt, wie durch Abdampfen von Ruthentetroxyd mit Salzsäure, erhält man von der Oxydationsschmelze des Ruthens, ausgehend nach dem Verfahren von F. KRAUSS und H. KÜKENTHAL¹⁾ über das Hydroxyd durch Abrauchen desselben mit Salzsäure.

Reduziert man das „wasserlösliche Ruthenrichlorid“ in salzsaurer wäßriger Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man bei Verbrauch von pro Atom Ruthen einem Äquivalent Amalgam bzw. Wasserstoff (der in freiem Zustande entwichene Wasserstoff wird vom Amalgamverbrauch in Abzug gebracht) eine schwach bräunlichgelb gefärbte oder eine dunkelgrüne Lösung, je nachdem, ob man in schwach oder in stark salzsaurer Lösung arbeitet. In letzterem

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 132 (1924), 316.

Falle läßt sich der Punkt, der gerade dem Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff entspricht, scharf einstellen.¹⁾ Wendet man mehr Amalgam an, so erhält man tief dunkelblaue Lösungen. Maximal werden dabei 2 Äquivalente Wasserstoff pro Atom in Lösung verbleibenden Ruthens (ein gewisser Anteil fällt nebenher aus) verbraucht. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß in der Ausgangssubstanz, das Ruthen im dreiwertigen Zustand vorlag, haben wir daraus den Schluß gezogen, daß das Ruthen bei der Reduktion zunächst in den zweiwertigen, darauf dann in den einwertigen Zustand überging.²⁾

Die Annahme, daß das Ruthen in dem von uns als Ausgangsmaterial benutzten „wasserlöslichen Ruthentrichlorid“ dreiwertig, und zwar restlos dreiwertig vorliege, stützte sich vor allem auf die von GUTBIER und seinen Schülern³⁾ festgestellte Tatsache, daß sich aus den Lösungen dieses Produkts durch Alkalichloridzusatz stets nur „Pentachlororutheniate“, nie Hexachlororutheneate zur Abscheidung bringen lassen. Wir haben nun zudem durch besondere Versuche festgestellt, daß unser „wasserlösliches Ruthentrichlorid“ restlos ohne Chlorabspaltung in Alkalipentachlororutheniat übergeführt werden konnte. Ferner haben wir die Titrationsversuche unter Verwendung von Kaliumpentachlororutheniat wiederholt. Sie lieferten dieselben Ergebnisse wie die mit „wasserlöslichem Ruthentrichlorid“ angestellten.

Zu in Wasser unlöslichem, kristallisiertem Ruthentrichlorid gelangt man durch Erhitzen von Ruthenmetall in Chlorstrom bei Kohlenoxyd Gegenwart auf 700—800°. ⁴⁾ Führt man die Chlorierung bei weniger hohen Temperaturen aus, so erhält man chlorärmere Produkte. Diese bilden lockere, dunkelbraune Pulver, sind in Wasser nur spurenweise löslich, werden dagegen im Gegensatz zum reinen, kristallisierten Ruthentrichlorid von verdünntem Alkohol im Verlauf von einigen Stunden stark angegriffen. Dabei bildet sich eine zunächst bordeauxrote, schließlich tief dunkelblaue

¹⁾ Bei potentiometrischer Titration ist, wie vor kurzem E. ZINTL und PH. ZAIMIS mitgeteilt haben [*Ber.* 60 (1927), 842], der dem Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff entsprechende Punkt auch in wesentlich schwächer sauren, die grüne Zwischenfarbe nicht aufweisenden Lösungen durch einen Wendepunkt in der Titrationskurve deutlich ausgeprägt.

²⁾ H. REMY, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 113 (1920), 229; H. REMY und TH. WAGNER, *Ber.* 60 (1927), 493.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1920) 187; 115 (1921), 225.

⁴⁾ H. REMY und M. KÖHN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 365.

Lösung. A. JOLY¹⁾, der diese Lösung zuerst untersucht hat, nahm an, daß aus dem als Produkt der Chlorierung erhaltenen Ruthentrichlorid beim Behandeln mit verdünntem Alkohol durch Hydrolyse ein Oxychlorid gebildet werde.

J. L. HOWE²⁾ folgerte aus seinen Versuchen, daß bei unvollständiger Chlorierung gebildetes Dichlorid der Stoff sei, der beim Behandeln mit Alkohol in Lösung geht. Dieser Ansicht haben sich F. KRAUSS und H. KÜKENTHAL³⁾ im wesentlichen angeschlossen. L. WÖHLER und PH. BALZ⁴⁾ hingegen halten die Bildung des Dichlorids bei der Chlorierung für sehr unwahrscheinlich und nehmen an, daß beim Behandeln mit Alkohol eine Reduktion des beim Erhitzen im Chlorstrom gebildeten Trichlorids zum Dichlorid stattfindet.

Aus unseren im folgenden beschriebenen Versuchen geht zweifelsfrei hervor, daß die Bildung der blauen Lösung bei der Einwirkung von verdünntem Alkohol auf wasserunlösliches Ruthentrichlorid auf Reduktion beruht. Ferner hat sich ergeben, daß in jener das Ruthen in der gleichen Oxydationsstufe enthalten ist, in der es auch in der blauen Lösung, die man durch Behandeln vom wasserlöslichen Ruthentrichlorid mit Natriumamalgam und anderen Reduktionsmitteln erhält, vorliegt.

Es muß aber hierzu bemerkt werden, daß wir unter anderen Versuchsbedingungen als HOWE gearbeitet haben. Wir erhielten bei unvollständiger Chlorierung stets Gemische von Ruthentrichlorid und Ruthenmetall. Denselben war vielleicht in geringer Menge Ruthendicarbonylchlorid $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ beigemischt, niemals aber enthielten sie merkliche Mengen von Ruthendichlorid RuCl_2 . Bei uns ging beim Behandeln mit verdünntem Alkohol immer Ruthentrichlorid in Lösung, während bei HOWE, wie aus seinen Analysendaten hervorgeht, eine Substanz in Lösung ging, für die das Atomverhältnis $\text{Ru}:\text{Cl}$ den Wert 1:2 besaß. Daß sich Ruthendichlorid nicht durch thermische Zersetzung von Ruthentrichlorid bilden kann, haben REMY und KÖHN⁵⁾, sowie fast zu gleicher Zeit WÖHLER und BALZ⁴⁾ nachgewiesen. Daß die blaue Lösung außer durch Reduktion des

¹⁾ *Compt. rend.* 114 (1892), 291.

²⁾ J. L. HOWE, J. L. HOWE jr. und S. C. OGBURN jr., *Journ. Americ. Chem. Soc.* 46 (1924), 335.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 32.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 139 (1924), 411.

⁵⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 365.

Trichlorids auch noch auf andere Weise entstehen kann, scheint nach den Versuchen HOWE's angenommen werden zu müssen. Welcher Natur hierbei das Ausgangsprodukt ist, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Die Darstellung von reinem Trichlorid aus wäßriger Lösung gelang uns in reproduzierbarer Weise durch Eindampfen zunächst im Chlorwasserstoffstrom, zuletzt im Hochvakuum. Die Verbindung ist im Gegensatz zu der gleich zusammengesetzten auf trockenem Wege erhältlichen in Wasser löslich, sogar etwas hygroskopisch. Sie ist offenbar identisch mit dem von KRAUSS und KÜKENTHAL¹⁾ durch Einwirkung von getrocknetem, luftfreiem Chlorwasserstoff auf Ruthen(3)hydroxyd bei etwa 105° und durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf trockenes Ruthentetroxydgas bei 105—115° erhaltenen Ruthentrichlorid. Die Darstellung dieser Verbindung aus der wäßrigen Lösung ist von verschiedenen Forschern vergeblich versucht worden. Zwar haben A. GUTBIER und C. TRENNER²⁾, sowie F. KRAUSS³⁾ gelegentlich mitgeteilt, sie durch Eindunsten der Lösung erhalten zu haben; jedoch sind sowohl durch GUTBIER⁴⁾ wie durch KRAUSS¹⁾ diese Resultate später als nicht reproduzierbar angegeben worden.

Aus der Tatsache, daß sich aus der eingangs beschriebenen für die Titrationsversuche benutzten Lösung reines Ruthentrichlorid darstellen ließ, folgt noch nicht zwingend, daß das Ruthen in dieser Lösung schon dreiwertig vorlag. Denn beim Eindampfen im Chlorwasserstoffstrom kann Reduktion stattgehabt haben. Andererseits steht fest, daß die Ladungsstufe des Ruthens in der für unsere Titrationsen und als Ausgangsmaterial für die Eindampfversuche benutzten Lösung die gleiche war, wie in dem von uns daraus hergestellten Kaliumpentachlororutheniat. Die „Pentachlororutheniate“ wurden bisher, soweit sie 1 Molekül Wasser enthalten (was bei den meisten der Fall ist), für isomer angesehen mit den „Aquopentachlororutheniaten“ von HOWE. Diese Isomerie ist aber in letzter Zeit zweifelhaft geworden. R. CHARONNAT⁵⁾ vertritt die Auffassung, daß in Gegensatz zu den HOWE'schen Aquoverbindungen die anderen „Pentachlororutheniate“ Hydroxoverbindungen seien

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 62.

²⁾ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 166.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1921), 111.

⁴⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 202.

⁵⁾ Compt. rend. 180 (1925), 1271 und 181 (1925), 866.

und demgemäß nicht dreiwertiges, sondern vierwertiges Ruthen enthalten. Er bringt allerdings dafür keine analytischen Belege. Aber in einer kurzen Mitteilung im Heft vom 20. Mai ds. Js. der Science ¹⁾ hat sich HOWE auf Grund der Ergebnisse von Titrations mit Zinnchlorür der Auffassung CHARONNAT's angeschlossen. Demgegenüber stehen die Versuchsergebnisse von GUTBIER und seinen Mitarbeitern, die eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Vertretern dieses Typus der Pentachlororutheniate hergestellt und analysiert haben. ²⁾ Und zwar haben sie bei denjenigen, die mit einem Molekül Wasser kristallisieren, nicht nur das Wasser aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen bestimmt, sondern auch die durch Erhitzen entwässerten Verbindungen analysiert mit dem Ergebnis, daß der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 275° der Abspaltung von 1 H₂O entspricht und daß die durch Erhitzen entwässerten Verbindungen die Formel M₂RuCl₅ besaßen. Hätte es sich um Hydroxoverbindungen M₂RuCl₅(OH) gehandelt, so hätte nur 1/2 H₂O pro Ruthenatom abgespalten werden können und der Rest hätte die Zusammensetzung M₄(RuCl₅)₂O haben müssen, die von den gefundenen Werten außerhalb der Analysenfehlergrenze abweicht. ³⁾

Wir beabsichtigen, die Frage nach der Wertigkeit des Ruthens in den „Pentachlororutheniaten“ und anderen damit in Zusammenhang stehenden Verbindungen noch eingehend zu untersuchen. Sollte sich dabei, im Gegensatz zu der bis vor kurzem allgemein als gesichert angesehenen Auffassung ergeben, daß das Ruthen in den „Pentachlororutheniaten“ und im „wasserlöslichen Ruthentrichlorid“ vierwertig ist, so würde natürlich aus unseren Titrationsversuchen für die beim Verbrauch von 1 Äquivalent Amalgam entstehende hellbräunlichgelbe bzw. bei Gegenwart von viel Salzsäure dunkelgrüne Lösung folgen, daß das Ruthen darin dreiwertig und daß es in der bei weiterem Amalgamzusatz entstehenden tiefdunkelblauen Lösung zweiwertig ist.

¹⁾ Science 65 (1927), 503.

²⁾ Siehe insbesondere A. GUTBIER, F. FALCO und Th. VOGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 225.

³⁾ Für das Kaliumsalz wurde in zwei unter etwas verschiedenen Bedingungen entwässerten Präparaten von GUTBIER (a. a. O.).

gef.	28,88%	28,01%	Mittel 28,44%	Ru;	49,00%	49,52%	Mittel 49,26%	Cl,
ber. für	K ₂ RuCl ₅ ,		28,47%	Ru;			49,64%	Cl,
„ „	K ₄ (RuCl ₅) ₂ O,		27,85%	Ru;			48,55%	Cl.

Für die von GUTBIER erhaltenen wasserfreien Cäsiumsalze ist die Übereinstimmung der gefundenen Analysendaten mit den für Cs₂RuCl₅ berechneten eine noch weit bessere.

Versuchsteil.¹⁾

1. Titration von Kaliumpentachlororutheniat mit Natriumamalgam.

Von den beiden der Titration unterworfenen Präparaten war das erste im Anschluß an GUTBIER²⁾ durch Eindampfen einer salzsauren Ruthentrichloridlösung mit der berechneten Menge Kaliumchlorid auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Kristallhaut, Kristallisation unter Eiskühlung und Reinigung der von der Mutterlauge getrennten Kristalle durch Waschen mit eisgekühltem, schwach angesäuertem Wasser, hergestellt worden. Die Kristalle wurden nach vorherigem Abpressen auf Ton bei 100° im Vakuum getrocknet. Das zweite Präparat wurde unter Bedingungen dargestellt, die zu prüfen gestatteten, ob das für die früher beschriebenen³⁾ Titrations benutzte Ruthentrichlorid ohne Ladungsänderung des Ruthens in Pentachlororutheniat übergang. Deshalb wurde ein Teil der salzsauren Lösung des Chlorids nach Zugabe der für die Bildung des Pentachlororutheniats erforderlichen Menge Kaliumchlorid im Kohlendioxydstrom unter Vorschalten einer Kaliumjodidlösung eingedampft und zuletzt auf 170° erhitzt. Der Eindampfrückstand bestand aus einheitlichen Kristallen. Die vorgelegte Jodidlösung blieb farblos, ein Zeichen, daß mit dem Übergang in das Pentachlororutheniat eine Chlorabspaltung nicht verbunden war, daß also in der Ausgangslösung und in dem Kaliumdoppelsalz das Ruthen in der gleichen Ladungsstufe vorlag.

Analysen:

Präparat 1: 0,6915 g Subst.: 0,1933 g Ru, 0,8106 g AgCl + 0,5403 g AgCl
 0,7964 g Subst.: 0,2219 g Ru, 0,9342 g AgCl + 0,6204 g AgCl
 gef. 27,95 % Ru, 29,00 % Cl, 40,64 % KCl, 2,41 % H₂O (Diff. gegen 100)
 „ 27,86 % Ru, 29,02 % Cl, 40,52 % KCl, 2,60 % H₂O („ „ 100)
 Präparat 2: 0,6242 g Subst.: 0,1716 g Ru, 0,7184 g AgCl + 0,4896 g AgCl
 gef. 27,49 % Ru, 28,47 % Cl, 40,79 % KCl, 3,25 % H₂O (Diff. gegen 100)

Beide Präparate waren, wie man sieht, noch etwas wasserhaltig.

Auf wasserfreie Substanz bezogen ergibt sich	Ru	Cl _{an} Ru gebunden	KCl
Präparat 1:	28,62 %	29,76 %	41,62 %
Präparat 2:	28,41 %	29,43 %	42,16 %
ber. für K ₂ RuCl ₅	28,47 %	29,78 %	41,75 %

Die Ergebnisse der Amalgamtitrations gibt Tabelle 1. Darin bedeutet V_0 das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen des

¹⁾ Vgl. hierzu auch die Dissertation von TH. WAGNER, Hamburg 1927.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 226.

³⁾ H. REMY und TH. WAGNER, Ber. 60 (1927), 493.

durch das zugesetzte Amalgam, dessen Menge sich aus dem im Reaktionsgefäß hinterbliebenen Quecksilber (Spalte 4) ergibt, entwickelten Wasserstoffs. Die Daten der ersten und der letzten Titration liefern den Wirkungswert des Amalgams. Die Differenz zwischen dem diesen in jedem der übrigen Versuche (mit Ruthensalz) entsprechenden Volumen Φ_0 und dem jeweils im gleichen Versuch wirklich in Freiheit gesetzten Wasserstoffvolumen V_0 gibt die Menge des zur Reduktion des Ruthens verbrauchten Wasserstoffs an. Sehen wir das Ruthen in der Ausgangslösung als dreiwertig an, so müssen wir, um die Menge des zur Reduktion des Ruthens bis zur zweiten Ladungsstufe verbrauchten Wasserstoffs zu erhalten, bei Versuch 2 und 3 von diesem Betrage noch $\frac{2}{3}$ der Menge des Wasserstoffs abziehen, der zur Reduktion des Ruthen-(3) zum Metall verbraucht wurde, und entsprechend bei Versuch 4 und 5, um die Menge des zur Reduktion des Ruthens bis zur ersten Ladungsstufe verbrauchten Wasserstoffs zu erhalten, $\frac{1}{3}$ von der zur Reduktion des Ruthen-(3) bis zum Metall verbrauchten Wasserstoffmenge. Die letztere ist in der Tabelle unter φ_0 angegeben. Die bei den einzelnen Versuchen metallisch abgeschiedenen Ruthenmengen, aus denen sich die Werte für φ_0 berechnen, sind am Fuße der Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Bei den Titrationen Nr. 2—5 enthielt die vorgelegte Lösung jedesmal 0,0435 g Ruthen in Form von Kaliumpentachlororutheniat.
1 g Quecksilber entspricht 0,5802 cm³ Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V_0 cm ³	Quecksilber g	Φ_0 cm ³	φ_0 cm ³	$\Phi_0 - \left\{ \frac{2}{3} \varphi_0 \right\} - V_0$ cm ³
1	Salzsäure	16,70	28,638	—	—	—
2	Präp. 1 } gelöst in } 15 cm ³ Wasser	19,01	42,020	24,38	0,135	5,28
3	Präp. 2 } + 15 cm ³ konz. } Salzsäure	22,03	47,002	27,27	0,135	5,15
4	Präp. 1 } gelöst in } 25–30 cm ³ Wasser	62,39	127,384	73,91	3,24	10,44
5	Präp. 2 } + 3 cm ³ konz. } Salzsäure	48,35	103,003	59,76	2,67	10,52
6	Salzsäure	35,17	60,923	—	—	—

Vers. 2

Vers. 3

Vers. 4

Vers. 5

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 0,4 mg0,4 mg9,8 mg8,1 mg

$\Phi_0 - \frac{2}{3} \varphi_0 - V_0$ ber. für Ru⁺⁺⁺ → Ru⁺⁺ = 5,11 cm³. Gef. im Mittel 5,21 cm³
 $\Phi_0 - \frac{1}{3} \varphi_0 - V_0$ ber. für Ru⁺⁺⁺ → Ru⁺ = 10,21 cm³. Gef. im Mittel 10,48 cm³

Unabhängig von der Frage nach der Wertigkeit des Ruthens im „Pentachlororutheniat“ zeigen die Versuche, daß bei Reduktion des letzteren bis zur reinen Grünfärbung 1 Äquivalent Wasserstoff, bei weiterem Amalgamzusatz maximal 2 Äquivalente Wasserstoff pro in der Lösung verbleibendes Grammatom Ruthen verbraucht werden.

2. Reduktion von auf trockenem Wege hergestelltem (wasserunlöslichem) Ruthentrichlorid durch verdünnten Alkohol.

Von durch Überleiten von sauerstofffreiem, mit Kohlenoxyd vermischem Chlor über Ruthen unterhalb Rotglut erhaltenen Produkten wurde je eine Portion direkt analysiert, eine andere zunächst durch Behandeln mit verdünntem Alkohol in einen darin löslichen Teil und einen darin nicht löslichen Rückstand zerlegt und löslicher Teil sowohl wie Rückstand gleichfalls analysiert. Aus der Tabelle 2, in der die Resultate zusammengestellt sind, ergibt sich folgendes:

1. Der beim Behandeln mit Alkohol hinterbleibende Rückstand war in jedem Falle wesentlich chlorärmer als der in Lösung gegangene Anteil. Ein für einen Teil der Versuche von Tabelle 3 benutztes Produkt hinterließ sogar reines Ruthenmetall.

2. Die dunkelblauen alkoholischen Lösungen enthielten Ruthen und Chlor nahezu im Atomverhältnis 1:3.

3. Die untersuchten Produkte bestanden nicht restlos aus Ruthen und Chlor, sondern enthielten in geringer Menge (etwa $1\frac{1}{2}\%$) noch einen anderen Stoff. Dieser letztere ging mit in die alkoholische Lösung über.

Da die Bildung von Ruthenoxyd in den Chlorierungsprodukten unter den gewählten Versuchsbedingungen ausgeschlossen war, kann als Beimengung nur Kohlenoxyd in Betracht kommen. Nimmt man an, daß dasselbe in Form des von MANCHOT und KÖNIG¹⁾ entdeckten

¹⁾ W. MANCHOT und J. KÖNIG, *Ber.* 57 (1924), 2130. In einer „Bemerkungen zu der Arbeit von H. REMY [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 157 (1926), 339] über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthentrichlorid“ betitelten Notiz [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1927), 269] beanstanden MANCHOT und KÖNIG den in jener enthaltenen Satz: „Beim Arbeiten in Gegenwart von überschüssigem Kohlenoxyd konnte JOLY ein kohlenoxydhaltiges Produkt isolieren.“ Wenn man vom Isolieren einer Substanz spricht, so versteht man darunter, „daß man eine Substanz für sich allein, befreit von Nebenprodukten, dargestellt und analysiert hat, zum mindesten aber nicht entfernbare Beimengungen nach Art und Menge charakterisiert hat“. Darin pflichten wir MANCHOT und KÖNIG bei. Wir haben aber nicht von einer „Substanz“, sondern nur von einem

Dicarbonylchlorids $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ vorgelegen hat, so müßte der Gehalt der Produkte 1 und 2 daran 5,8 bzw. 5,2 Molprocente betragen haben.

Bringt man dies von dem in Lösung gegangenen Teil in Abzug, so erhält man für die Zusammensetzung des Hauptteils der gelösten Substanz die Werte:

Produkt 1: gef. 49,13 % Ru 50,87 % Cl

Produkt 2: gef. 49,16 % Ru 50,84 % Cl

RuCl_3 : ber. 48,87 % Ru 51,13 % Cl.

In keinem Falle kann es zweifelhaft sein, daß der in Lösung gegangene Anteil zur Hauptsache aus Ruthenrichlorid bestanden hat.

Für den Hauptanteil der Substanz in der blauen Lösung (und im wesentlichen auch noch für die aus glänzenden, schwarzen Krusten bestehenden Eindampfrückstände) kommen nach der Analyse außer der Formel RuCl_3 auch die Formeln $\text{RuCl}_2, \text{HCl}$ und $\text{RuCl}, 2\text{HCl}$ in Betracht. Um zu ermitteln, welche derselben zutrifft, wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Wertigkeitsbestimmungen vorgenommen. Dabei wurde so verfahren, daß durch Behandeln von chloriertem Ruthen mit verdünntem Alkohol erhaltene blaue Lösungen, deren Ruthengehalte sich auf Grund der analytischen Ergebnisse der vorhergehenden Versuche berechnen ließen — in Versuch 4 wurde der Wert für den Ruthengehalt durch eine sich an die Wertigkeitsbestimmung anschließende Ruthengehaltsbestimmung kontrolliert und mit dem berechneten übereinstimmend gefunden —, zunächst durch wiederholtes Abdampfen im Vakuum vom Alkohol gänzlich befreit wurden. Die hinterbleibende konzentrierte wäßrige Lösung, die, wie eigens festgestellt wurde, von allen organischen Substanzen frei war, wurde zunächst stark angesäuert, dann mit

„Produkt“ gesprochen. Unter einem „Produkt“ kann man einen Stoff oder ein Stoffgemenge von definierter oder von nicht genau definierter Zusammensetzung verstehen. Daß in diesem Zusammenhang der Ausdruck „isolieren“ von uns nicht gut gewählt war, geben wir zu. Im Gegensatz zu MANHOT und KÖNIG halten wir an der Auffassung fest, daß der Ausdruck „un produit renfermant de l'oxyde de carbone“ in der Arbeit von JOLY [*Compt. rend.* 114 (1892), 293] von uns a. a. O. durch: „ein kohlenoxydhaltiges Produkt“ sinngemäß wiedergegeben ist; denn nach dem Zusammenhang kann JOLY nicht haben behaupten wollen, daß sein Produkt das Kohlenoxyd nur mechanisch eingeschlossen hatte, was man nach dem deutschen Sprachgebrauch von einem „Kohlenoxyd einschließenden Produkt“ annehmen würde. JOLY läßt aber die Frage, in welcher Form das Kohlenoxyd in seinem Produkt enthalten war, offen als auf Grund seiner Versuche noch nicht entscheidbar.

Tabelle 2.

	Produkt 1			Produkt 2		
1. Analyse des Chlorierungsproduktes.						
Analys. wurden	0,1830 g			0,1937 g		
Gef. Ruthen		0,0982 g	53,66 %		0,1014 g	52,33 %
Chlor	0,3330 g AgCl entspr.	0,0824 g	45,01 %	0,3611 g AgCl entspr.	0,0893 g	46,12 %
zusammen		0,1806 g	98,67 %		0,1907 g	98,47 %
2. Behandeln mit Alkohol.						
Mit verd. Alkohol behand. wurden	0,2829 g			0,3481 g		
Als Rückstand hinterblieben	0,0331 g			0,0335 g		
Demnach waren in Lösung gegangen	0,2498 g			0,3146 g		
3. Analyse des nach d. Lösen in Alkohol hinterblieb. Rückstandes.						
Gef. Ruthen		0,0300 g	90,63 %		0,0286 g	85,37 %
Chlor	0,0120 g AgCl entspr.	0,0030 g	9,06 %	0,0186 g AgCl entspr.	0,0046 g	13,73 %
zusammen		0,0330 g	99,69 %		0,0332 g	99,10 %
4. Analyse des in Lösung gegangen. Anteils.			In Bruchteilen d. in Lösg. Ge-			In Bruch-
Der Eindampfrückstand der Lösung wog	0,2637 g		gangenen:	0,3175 g		teilen d.
Darunter Ruthen		0,1220 g	48,84 %		0,1538 g	48,89 %
Abgeschiedenes Silberchlorid:						Lösg. Ge-
a) Aus der Vorlage beim Abdampfen des Alkohols . . .	0,0047 g			0,0000 g		gangen
b) Aus der Vorlage beim Eindampfen zur Trockne . . .	0,0252 g			0,0486 g		
c) Aus der Vorlage b. Glühen im Wasserstoffstrom . . .	0,4709 g			0,5838 g		
zusammen	0,5008 g AgCl			0,6324 g AgCl		
entspr. Chlor		0,1239 g	49,60 %		0,1564 g	49,71 %
Insgesamt gef. Ruthen + Chlor		0,2459 g	98,44 %		0,3102 g	98,60 %
Atomverhältnis Ru: Cl in d. Lös.		1 : 2,913			1 : 2,916	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	Produkt 1			Produkt 2		
Gegenüberstellung.						
In der untersuchten Substanz waren enthalten lt. Analysen sub 1	In 0,2829 g	0,1518 g Ru	0,1273 g Cl	In 0,3481 g	0,1822 g Ru	0,1605 g Cl
Im Rückstand + Lösung wurden gefunden laut Analysen sub 3 und 4		0,1520 g Ru	0,1269 g Cl		0,1824 g Ru	0,1610 g Cl

Tabelle 3.

	Versuch			
	1	2	3	4
Ausgangsprodukt	0,2397 g	0,3003 g	0,2643 g	0,2422 g
Nach Behandeln mit verd. Alkohol hinterbliebener Rückstand	0,1206 g	0,0640 g	0,0118 g	0,0130 g
Zusammensetzung des Rückstandes				
Ruthen	0,0669 g	0,0572 g	0,0112 g	0,0128 g
Chlor	0,0530 g	0,0060 g	0,0000 g	0,0000 g
zusammen	0,1199 g	0,0632 g	0,0112 g	0,0128 g
In Lösung gegangener Anteil	0,1191 g	0,2363 g	0,2525 g	0,2292 g
Ruthengehalt desselben in Gramm . . .	0,0582 g	0,1155 g	0,1234 g	0,1120 g
in mg-Atomen.	0,5723	1,135	1,213	1,101 g
Zugesetzte Menge Chlorwasser	15,87 cm ³	25,70 cm ³	24,39 cm ³	17,40 cm ³
Normalität desselben	0,0997 n	0,08834 n	0,09806 n	0,1377 n
Verbrauchte cm ³ Thiosulfatlösung durch wieder aus der Lösung entwich. Chlor	4,20 cm ³	0,89 cm ³	2,08 cm ³	3,64 cm ³
Normalität derselben	0,1090 n	0,1080 n	0,1080 n	0,1080 n
Demnach in der Lösung verbliebenes Oxydationsmittel in mg-Äquivalent .	1,125	2,174	2,167	2,003
Bei der Amalgamtitation verbrauchtes Reduktionsmittel in mg-Äquivalent .	0,609	1,145	1,242	Im Eindampfrückstand dieser Lösung wurden gefunden 0,1116 g Ru
Differenz in mg-Äquivalent	0,516	1,029	0,925	
Überschuß des Oxydationsmittels über das Reduktionsmittel in g-Äquivalent pro g-Atom Ruthen	0,90	0,91	0,76	—

Chlorwasser von bekanntem Gehalt bis zur Dunkelbraunfärbung versetzt, darauf mit Natriumamalgam bis zum Auftreten der Grünfärbung zurücktitriert. Bei dem der Amalgamtitation vorausgehenden Kohlendioxyddurchleiten wieder entweichendes Chlor wurde in vorgelegter Kaliumjodidlösung aufgefangen und bestimmt. Wenn

der Endpunkt der Amalgamtitation auf Grün dem Vorliegen des Ruthens in der Lösung im zweiwertigen Zustande entspricht, so beweisen die Versuche 1—3 der Tabelle 3, daß das Ruthen, welches in allen Fällen zum Übergang in den zweiwertigen Zustand insgesamt mehr Äquivalente Oxydations- als Reduktionsmittel gebrauchte, in der blauen Lösung in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der zweiwertigen vorgelegen hat.

Zu dem gleichen Ergebnis führt der Versuch 4. Bei diesem wurde nach Chlorwasserzusatz so lange Kohlendioxyd durch die Lösung geleitet, bis bei weiterem Durchleiten kein Chlor mehr von der Lösung abgegeben wurde. Die Versuche 1—3 hatten gezeigt, daß dann das Ruthen um 1 Ladungsstufe höher vorliegt als in der grünen Lösung. So kann auch aus dem in Versuch 4 verbrauchten Chlor die Ladungsstufe des Ruthens in der blauen Lösung berechnet werden.

Wir folgern aus unseren Versuchen, daß das Ruthen in den durch die Einwirkung des Alkohols auf das wasserunlösliche Ruthen-trichlorid erhaltenen blauen Lösungen in einer um 2 Einheiten niedrigeren Ladungsstufe vorgelegen hat, als es im „wasserlöslichen Trichlorid“ und in den „Pentachlororutheniaten“ vorliegt. Im einzelnen ergibt sich

	aus Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
eine um	1,90	1,91	1,76	1,82

Einheiten niedrigere Ladungsstufe. Die Ladungsstufe des Ruthens in der durch alkoholische Reduktion erhaltenen blauen Lösung ist also dieselbe wie in der durch Reduktion mittels Natriumamalgam erhaltenen. Wenn in dieser das Ruthen einwertig vorliegt, gilt das gleiche auch für jene.

Die alkoholische blaue Lösung (und ebenso die daraus erhältliche wäßrige) liefert mit Silbernitrat zunächst gar keine, erst nach längerem Stehen eine dunkelgrüne Fällung. Die darin enthaltene Verbindung enthält, wie aus den Versuchen der Tabelle 2 folgt, 3 Atome Chlor. Es handelt sich also, unter der Voraussetzung, daß das Ruthen einwertig vorliegt, um eine komplexe Säure der Formel $H_2[RuCl_3]$. Die saure Reaktion trat Lackmuspapier gegenüber trotz der intensiven blauen Eigenfarbe der Verbindung deutlich in Erscheinung, insbesondere in der nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibenden wäßrigen Lösung. Bemerkenswert ist die ver-

hältnismäßig große Beständigkeit der letzteren in Berührung mit Luft. Ihre Blaufärbung bleibt lange Zeit ohne sichtbare Veränderung erhalten.

3. Darstellung von reinem Ruthentrichlorid aus wäßriger Lösung.

Aus der durch Zersetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure erhältlichen dunkelrotbraunen Lösung läßt sich reines, wasserfreies Ruthentrichlorid RuCl_3 in folgender Weise gewinnen:

Die Lösung wird zunächst unter Überleiten von scharf getrocknetem Chlorwasserstoff bis zur angenäherten Gewichtskonstanz eingedampft, am besten bei einer Temperatur von $150-160^\circ$. Der Rückstand, der Ruthen und Chlor meist schon nahe im Verhältnis 1:3, aber außer etwas Chlorwasserstoff auch noch eine geringe Menge Wasser enthält, wird im Hochvakuum unter Vorlegen von pulverisiertem Ätzkali 2—2½ Stunden auf etwa 400° erhitzt. Bedingung ist, daß das Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom bis zur möglichst weitgehenden Wasserabspaltung durchgeführt wird; sonst tritt beim Erhitzen im Vakuum Hydrolyse ein.

Auf dem genannten Wege erhielten wir vier Präparate, deren Analysen folgende Ergebnisse zeitigten:

Präparat 1:	gef.	48,54 %	Ru	51,12 %	Cl
„ 2:	„	48,58 %	„	50,87 %	„
„ 3:	„	49,34 %	„	50,24 %	„
„ 4:	„	49,04 %	„	50,87 %	„
<hr/>					
RuCl_3 ber.		48,87 %	Ru	51,13 %	Cl

Alle anderen von uns geprüften Methoden (Eindampfen auf dem Wasserbade oder im trockenen Luftstrome, Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure oder über Ätzkali, Eindampfen im Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen, Eindampfen im Chlorstrom und andere) führten zu Produkten, die wechselnde Mengen Wasser und Salzsäure enthielten oder zu solchen, die Hydrolyse erlitten hatten. Die Schwierigkeiten der Darstellung sind dadurch bedingt, daß das wasserlösliche Ruthentrichlorid sowohl Salzsäure wie Wasser sehr fest bindet und außerdem noch zu einer Zersetzung durch das letztere (Hydrolyse) neigt. Nur unter Bedingungen, die eine hydrolytische Zersetzung bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff und Wasser vermeiden, ist die Reindarstellung möglich. Dadurch, daß diese Bedingungen nur schwer zu treffen sind, erklären sich die Mißerfolge früherer Autoren ebenso wie die Seite 4 erwähnten zufälligen und nicht reproduzierbaren positiven Ergebnisse.

Das aus wäßriger Lösung erhältliche reine Ruthentrichlorid ist von matter, rotbraun-violetter Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Es ist hygroskopisch, wenn auch geringer als die gewöhnlichen Eindampfprodukte von Ruthenchloridlösungen, und ist in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich. Infolge hydrolytischer Zersetzung ist die Lösung von Anfang an nicht vollkommen klar, trübt sich zusehends und verfärbt sich ins Grünlichbraune. Eine klare rotbraune Lösung erhält man dagegen beim Übergießen des Produktes mit verd. Salzsäure. Auch in verdünntem Alkohol ist das Chlorid zunächst mit brauner Farbe löslich. Nach einiger Zeit jedoch wird die Lösung zunehmend schmutzig chromgrün, schließlich mit einem Stich ins Blaue.

Die kleinen Mengen der bisher hergestellten Präparate wurden durch die Analysen aufgebraucht. Amalgamtitrationsen mit in etwas größerer Menge herzustellenden neuen Proben sind in Aussicht genommen.

Zusammenfassung.

1. Das zu den früher beschriebenen Wertigkeitsbestimmungen durch Titration mit Natriumamalgam benutzte „wasserlösliche Ruthentrichlorid“ läßt sich, ohne daß es Chlor abgibt, in Kaliumpentachlororutheniat überführen.

2. Titrationsen mit Kaliumpentachlororutheniat lieferten die gleichen Resultate wie die früher mit wasserlöslichem Trichlorid ausgeführten. Die sukzessive Erniedrigung der Ladungsstufe des Ruthens um zwei Einheiten konnte erneut festgestellt werden. Unter der Voraussetzung, daß das Ruthen in dem „wasserlöslichen Ruthentrichlorid“ und in den sich davon ableitenden „Pentachlororutheniaten“ dreiwertig vorliegt, geht es bei der Amalgamtitation zunächst in die zweite und, sobald die Blaufärbung auftritt, in die erste Ladungsstufe über.

3. Die dunkelblaue Lösung, die durch Behandeln von in Wasser unlöslichem Ruthentrichlorid mit verdünntem Alkohol entsteht, enthält das Ruthen in der gleichen Ladungsstufe wie die bei der Reduktion des wasserlöslichen Ruthentrichlorids durch Natriumamalgam entstehende dunkelblaue Lösung, und zwar in Form einer komplexen Säure. Dieser Säure kommt, wenn die sub 2 genannte Voraussetzung zutrifft, die Formel $H_2[RuCl_3]$ zu.

4. Aus der durch Zersetzung von Ruthentetroxyd mit Salzsäure erhältlichen dunkelrotbraunen Lösung konnte reines, wasserfreies Ruthentrichlorid reproduzierbar gewonnen werden.

Hamburg, Universität, Chemisches Staatsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Über das schwarze Nickeloxyd.

Bemerkung zu den Ausführungen des Herrn Gulbrand Lunde
über Nickeloxyd.¹⁾

Von M. LE BLANC und H. SACHSE.

Herr LUNDE hat röntgenographische Aufnahmen an einem von ihm dargestellten Nickeloxydpräparat gemacht. Unsere im vergangenen Jahre²⁾ veröffentlichte Arbeit über schwarzes Nickeloxyd, deren hauptsächliche Resultate übrigens bereits in der am 2. 7. 1925 eingereichten Leipziger Dissertation von H. SACHSE niedergelegt waren, war ihm bekannt, denn er zitiert sie. Um so merkwürdiger ist es, daß er von der durch unsere Arbeit erfolgten Richtigstellung der bisher in der Literatur verbreiteten irrigen Anschauungen über Nickeloxyd, die auch noch CLARK, ASBURY und WICK³⁾ teilten, keine Notiz nimmt. So gibt er an, daß er Ni_2O_3 durch vorsichtiges Erhitzen von Nickelnitrat dargestellt habe. „Das Produkt war schwarz, der Gewichtsverlust bei der Reduktion in H_2 betrug 30,64%, während für Ni_2O_3 29,03% berechnet wird. Unser Produkt enthielt aber auch geringe Mengen Stickstoff. Das Röntgen-diagramm zeigte stark die Linien des NiO “.

Wir haben nun aber gezeigt, daß es nicht statthaft ist, lediglich aus dem Gewichtsverlust auf die Zusammensetzung zu schließen. Denn neben dem von LUNDE angenommenen Sauerstoffgehalt sind in dem von ihm hergestellten Präparat zweifellos noch beträchtliche Mengen Wasser enthalten gewesen. In der Schlußbetrachtung unserer Arbeit betonen wir ausdrücklich, „daß die aus Nickelcarbonat oder -Nitrat in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen bis 550° entstehenden schwarzen oder grauen Produkte nicht als einheitliches höheres Oxyd des Nickels angesehen werden konnten, sondern ein System von NiO , aktivem Sauerstoff und Wasser darstellten, in dem ein höheres Oxyd des Nickels zu höchstens 10% enthalten sein könnte“.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 352.

²⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926), 204.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 47 (1925), 2661.

Schließlich sagt Herr LUNDE, daß wir das reine NiO_2 , das nach den erwähnten amerikanischen Autoren amorph sein, d. h. überhaupt keine Röntgeninterferenzen liefern soll, nicht in den Händen gehabt haben. Dazu ist zu bemerken, daß sich unsere angeführten Versuche über Nickeloxyside nur auf höhere Temperaturen erstrecken und erwiesen haben, daß bisher weder NiO_2 , noch Ni_2O_3 oder Ni_3O_4 als wohldefinierte Präparate dargestellt worden sind. Die amerikanischen Forscher fassen die durch Oxydation von gefällttem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit Chlorgas bzw. Natriumhypochlorit oder mit H_2O_2 erhaltenen Produkte ohne weiteren Beweis als wasserhaltige NiO_2 -Produkte auf, die sie auf Grund des Fehlens von Röntgeninterferenzen als amorph erklären. Da nach ihrer Ansicht das bei höheren Temperaturen durch Erhitzen von Nickelnitrat erhaltene schwarze Produkt der Formel Ni_2O_3 entsprechen und die Struktur $\text{NiO} \cdot \text{NiO}_2$ haben soll, das Röntgenogramm aber lediglich Interferenzen von NiO gab, so mußten sie schließen, daß dieses NiO_2 amorph sein müsse. Und dieser Schluß wurde nach ihrer Meinung durch den soeben erwähnten Befund bestätigt, daß auch das bei niederen Temperaturen erhaltene wasserhaltige „ NiO_2 “ amorph sei.

Wir haben die röntgenographische Untersuchung an einem mit Natriumhypobromit — das zweckmäßiger als Hypochlorit zu verwenden ist — hergestellten Nickeloxysidpräparat wiederholt unter Verwendung einer Cu-Antikathode und erhielten bei unserer Aufnahme wenn auch nicht scharfe, so doch deutlich erkennbare Interferenzstreifen, deren Lage man bequem ausmessen konnte. Durch diesen Befund wird natürlich auch der oben erwähnte, an sich schon schwache Beweis für die Existenz von amorphem NiO_2 in dem vermeintlichen Präparat $\text{NiO} \cdot \text{NiO}_2$ hinfällig. Denn wenn das wasserhaltige NiO_2 -Präparat schon Interferenzen zeigt, so müßte das auf höhere Temperaturen erhitzte sie erst recht zeigen.

Reines, bei höheren Temperaturen hergestelltes NiO_2 hat bisher sicherlich noch niemand in Händen gehabt.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

Die Oberflächenveredelung der Metalle durch Diffusion.

3. Mitteilung.¹⁾

Die Diffusion von Wolfram in Eisen und die Resistenzgrenzen der Eisen-Wolframlegierungen.

Von G. GRUBE und K. SCHNEIDER.

Mit 4 Figuren im Text und einer Tafel.

Da die Untersuchung der Eisen-Wolframlegierungen nach der Methode der thermischen Analyse wegen des hohen Schmelzpunktes nicht möglich war, haben HONDA und MURAKAMI²⁾ auf Grund metallographischer und magnetischer Untersuchungen ein Zustandsdiagramm aufgestellt, nach dem Eisen und Wolfram ein unter Zersetzung schmelzendes Wolframid Fe_2W bilden, das bis zu einer Konzentration von etwa 35% W Mischkristalle mit dem δ -Eisen bildet. Nach einem in jüngster Zeit erschienenen Diagramm von SYKES³⁾ hat das Wolframid die Formel Fe_3W_2 , es löst sich bei 1525° zu 33% im δ -Eisen, mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab und beträgt bei Zimmertemperatur noch 8%.

Das Wolframid bildet mit den Mischkristallen ein Eutektikum bei 49% W und 1525°, also dicht unterhalb der Schmelztemperatur des reinen Eisens. Die Verbindung Fe_3W_2 , die 68,7% W enthält, zerfällt beim Erhitzen über 1650° in eine eisenreiche und eine wolframreiche Phase, welche letztere aus Mischkristallen besteht, die bei dieser Temperatur 1,2% Eisen enthalten. Bemerkenswert ist noch die Feststellung, daß der Ar_4 -Punkt ($\delta \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung) durch Wolframzusatz stark erniedrigt, der Ar_3 -Punkt ($\gamma \rightleftharpoons \alpha$ [β]-Umwandlung) stark erhöht wird, so daß die beiden von den genannten Umwandlungspunkten ausgehenden Linien sich zu einem geschlossenen Kurvenzug ohne Tripelpunkt vereinigen, ähnlich wie bei den Systemen Eisen-Silicium und Eisen-Zinn.

¹⁾ 1. Mitteilung, GRUBE u. v. FLEISCHBEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 154 (1926), 314; die 2. Mitteilung erscheint demnächst in der *Z. f. Metallkunde*.

²⁾ HONDA u. MURAKAMI, *Science report Tôhoku imp. Univ.* 6, No. 5.

³⁾ SYKES, *Transactions of Americ. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers* 73 (1926), 968.

Nach dem Diagramm von SYKES sollte eine Eisenoberfläche bei der Diffusion dicht unter dem Schmelzpunkt des Eisens etwa 30% Wolfram aufnehmen können, während ein Wolframstab bei dieser Temperatur nur etwa 1% Eisen oberflächlich lösen könnte. GEISS und VAN LIEMPT¹⁾ haben einen massiven Wolframstab in einer Packung aus Eisenpulver 2 Stunden auf 1450° erhitzt, ohne daß Diffusion eintrat. Dagegen erfolgte Diffusion in einem aus einem Gemisch von Wolfram- und Eisenpulver gepreßten Stäbchen. Daß andererseits Wolfram in massives Eisen eindiffundiert, hat LAISSUS²⁾ beim Erhitzen von Stäben aus Elektrolyteisen und aus Stahl, die in pulverförmiges Ferrowolfram eingepackt waren, festgestellt.

1. Die Diffusionsversuche.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob Eisen in massives Wolfram eindiffundiert, wurde ein Wolframstab von 5 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser, der uns von der Osram G.m.b.H. in Berlin freundlichst überlassen war, in einer Packung aus gepulvertem Elektrolyteisen 72 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1330° erhitzt. Da der Stab nach der Diffusion wegen seiner großen Härte sich nicht abdrehen ließ, konnte er nur mikroskopisch untersucht werden. Beim Anätzen des Schliffes mit alkoholischer Pikrinsäure trat die gröbere weiße Kristallstruktur der Randzone hervor, während das Innere blank blieb und erst beim Nachätzen mit schmelzendem Natriumnitrit die feinkörnige Struktur des reinen Wolframs sehen ließ (vgl. Fig. 1, Tafel I). Wahrscheinlich bestehen die weißen Kristalle der Randzone aus wolframreichen Wolfram-Eisen-Mischkristallen.

Bei einem weiteren Versuch wurde ein zylindrischer Stab aus Elektrolyteisen in einer Packung aus Wolframpulver im Wasserstoff 48 Stunden auf 1330° erhitzt, darauf die Packung entfernt und einerseits der Wolframgehalt des ganzen Eisenstabes, andererseits der Eisengehalt der ganzen Wolframpackung analytisch ermittelt. In den Eisenstab waren 0,4064 g Wolfram eingedrungen, während in das Wolframpulver 0,1400 g Eisen ausgewandert waren. Drückt man diese Mengen in Grammatomen aus, so ergibt sich, daß 0,0022 Grammatome Wolfram in den Stab eindiffundiert und 0,0025 Grammatome Eisen in die Packung herausdiffundiert waren,

¹⁾ GEISS u. VAN LIEMPT, *Z. f. Metallkunde* 16 (1924), 317.

²⁾ LAISSUS, *Compt. rend.* 182 (1926), 465.

d. h. im Rahmen der unvermeidlichen experimentellen Fehler wurde festgestellt, daß für jedes Atom Wolfram, das in das Gitter des Eisens hereintrat, 1 Atom Eisen von dem Wolframgitter aufgenommen wurde.

Das Ausgangsmaterial bei der Ausführung der systematischen Diffusionsversuche waren einerseits zylindrische Stäbe aus reinstem Elektrolyteisen von 50 mm Länge und 6 mm Durchmesser, die aus einer größeren Platte herausgeschnitten wurden, die uns von der Firma Griesheim-Elektron in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war, andererseits reines Wolframpulver mit einem Wolframgehalt von 99,24%. Das Wolframpulver wurde vor dem Versuch durch ein Sieb von 3000 Maschen pro Kubikzentimeter geschlagen. Die Versuchsanordnung war die in der 1. Mitteilung ausführlich beschriebene.¹⁾ Es wurden 3 Versuchsreihen bei 1280, 1330 und 1400° ausgeführt. Bei 1280 und 1330° erfolgte die Erhitzung der Versuchskörper in einem Röhrenofen mit Silitstabheizung, für die Versuche bei 1400° wurde der neue von der Firma Heraeus konstruierte Molybdän-Röhrenofen mit bestem Erfolge verwendet, bei dem als Heizkörper eine Molybdänspirale dient, die zur Vermeidung der Oxydation in einer Schutzatmosphäre von Methylalkoholdampf liegt. Durch eine geeignete Temperaturregelung gelang es, die Versuchstemperatur auf $\pm 7^\circ$ konstant zu halten. Als Versuchsdauer wurde jeweils die Zeit von der Erreichung der gewünschten Temperatur bis zum Ausschalten des Stromes gerechnet.

Nach Beendigung des Versuchs wurde der abgekühlte Stab aus dem Ofen genommen und von dem ziemlich fest haftenden zusammengeinterten Wolframpulver befreit, wonach die silberglänzende Oberfläche der Diffusionschicht zutage trat. Von dem einen Ende des diffundierten Stabes wurden 0,5 cm für die metallographische Untersuchung abgesägt, und dann von dem Rest des Stabes auf einer Präzisionsdrehbank Schichten von 0,05 mm Stärke abgedreht, die analysiert wurden. Das für die metallographische Untersuchung abgesägte Stabende wurde mit Wood'schem Metall in einen Messingblock eingebettet und in der üblichen Weise geschliffen und poliert. Die Ätzung der Versuchsstücke war schwierig, da von den meisten Ätzmitteln entweder der Eisenkern überätzt oder der wolframhaltige Rand überhaupt nicht angegriffen wurde.

Die besten Ätzungen wurden erhalten, wenn die Schliffe etwa

¹⁾ GRUBE u. v. FLEISCHBEIN, l. c.

Die Ergebnisse der 3 Versuchsreihen sind in der Tabelle 1 niedergelegt und in den Figg. 1—3 graphisch dargestellt.

Der Durchmesser der Versuchsstäbe wurde vor und nach der Diffusion gemessen. Es trat immer eine geringe Vergrößerung des Durchmessers ein, die aber bei sämtlichen bei 1280° und den ersten beiden bei 1330° ausgeführten Versuchen im Maximum 0,006 mm, bei dem 48- und 72-Stundenversuch bei 1330° 0,012 mm und bei den Versuchen bei 1400° bis zu 0,020 mm betrug.

Von den erhaltenen Diffusionskurven zeigen jeweils diejenigen, welche der kürzesten Diffusionszeit bei einer Temperatur entsprechen, einen stetigen Verlauf, wie ihn das

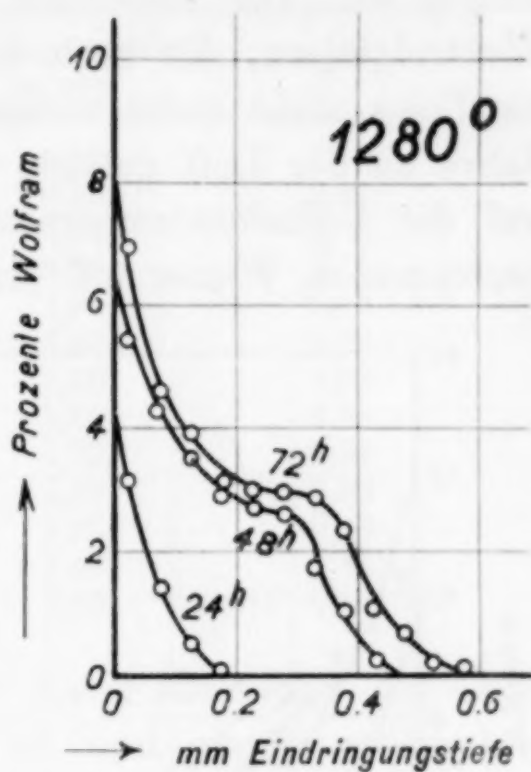


Fig. 1.

Diffusionsgesetz verlangt. Alle anderen Kurven weisen zunächst mit wachsender Eindringungstiefe eine zunehmende Verflachung und dann einen ausgesprochenen Knick auf, ähnlich, wie schon früher bei den Diffusionen von Chrom in Nickel und von Aluminium in Eisen beobachtet wurde. Diese Unstetigkeit der Kurven tritt auch auf den Schliffbildern deutlich hervor. Fig. 2, Tafel 1 gibt das Schliffbild des $7\frac{1}{2}$ stündigen Versuches bei 1400° . Hier umgibt die schmale Diffusionszone den grobkristallinen Eisenkern, gegen den sie scharf abgegrenzt ist. In der Zone selbst sind Grenzen nicht zu sehen, entsprechend dem Umstand, daß die Diffusionskurve stetig verläuft. Dagegen sieht man auf den Figg. 3 u. 4, Tafel 1, welche die Schliffbilder der Diffusionsstäbe des 48- und 72stündigen Versuches bei 1330° zeigen, daß die Diffusionszone aus 2 Ringen besteht, die auf Fig. 3 durch eine scharfe Trennungslinie, auf Fig. 4 durch einen feineren kreisförmigen Strich voneinander getrennt sind. Die Ausmessung der Trennungslinien auf den Schliffen hat ergeben, daß diese genau mit den Knicken auf den entsprechenden Diffusionskurven zusammenfallen. Beide Schliffbilder zeigen sehr schön das Herauswachsen der Diffusionskristalle auf Kristallflächen des Kerns, der durch die lange Erhitzung auf hohe Temperatur sehr grobkristallin geworden ist und bei Fig. 4 nur noch aus wenigen großen Kristallen besteht.

Es war nun von großem Interesse, festzustellen, ob und in welchem Umfange die Diffusion von der verwendeten Eisensorte abhängig ist. Die bisherigen Versuche waren ausgeführt mit einem Elektrolyteisen, das nach seiner Abscheidung einer besonderen Behandlung nicht mehr unterzogen war. Das Eisen hatte mehrere Jahre an der Luft gelegen und dadurch und durch die Erhitzung auf die Diffusionstemperatur sicher den bei der Elektrolyse aufgenommenen Wasserstoff praktisch vollständig verloren. Auch war

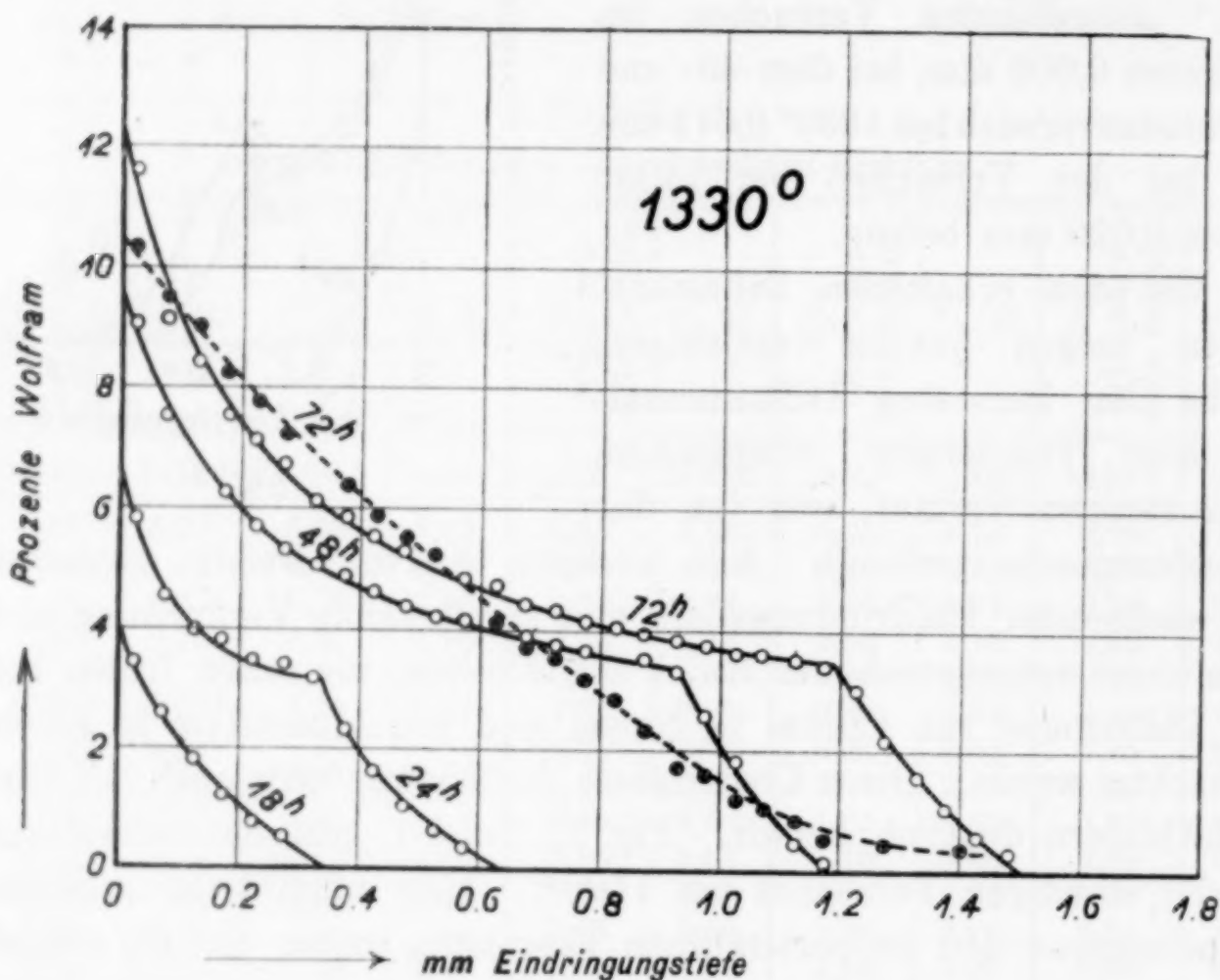


Fig. 2.

das gerichtete Kristallgefüge, das bei der elektrolytischen Abscheidung auftritt, wie die Schliffbilder zeigen, beim Erhitzen auf die Diffusionstemperatur in ein grobes Rekristallisationsgefüge übergegangen. Von dem Leiter der HERAEUS-Vakuumschmelze, Herrn Dr. ROHN, wurde uns ein gezogenes Achtkanteisen freundlichst zur Verfügung gestellt, das aus im Vakuum umgeschmolzenen Elektrolyteisen gewonnen war, also ebenfalls ein sehr reines Material war. Aus diesem Achtkanteisen wurde ein Stab von 50 mm Länge und 6 mm Durchmesser herausgedreht und mit ihm ein 72ständiger Diffusionsversuch bei 1330° durchgeführt, dessen Ergebnisse in Tabelle II zusammengestellt und in der gestrichelten Kurve der Fig. 2 dargestellt sind.

Tabelle 2.

Im Vakuum umgeschmolzenes Elektrolyteisen von Heraeus.

Temperatur: 1330° C

Versuchsdauer: 72 Stdn.

Eindringungstiefe in mm	% W	Eindringungstiefe in mm	% W
0,05	10,36	0,80	3,19
0,10	9,52	0,85	2,81
0,15	9,01	0,90	2,32
0,20	8,24	0,95	1,75
0,25	7,77	1,00	1,66
0,30	7,25	1,05	1,20
0,40	6,39	1,10	1,07
0,45	5,88	1,15	0,88
0,50	5,52	1,20	0,54
0,55	5,20	1,25	0,50
0,65	4,10	1,35	0,47
0,70	3,71	1,40	0,40
0,75	3,52	1,45	0,19

Es ist sehr bemerkenswert, daß bei dieser Eisensorte der Knick auf der Diffusionskurve verschwunden ist und einem vollkommen stetigen Verlauf Platz gemacht hat. Die Volumvergrößerung durch die Diffusion war dieselbe wie bei den früheren Versuchen, sie entsprach einer Erhöhung des Durchmessers um 0,011 mm. Auf dem Schliffbild des diffundierten Stabes (Fig. 5, Tafel 1) sieht man, daß der gesamte Querschnitt nur noch von 4 radial angeordneten großen Kristalliten ausgefüllt wird und daß die Grenze zwischen Diffusionszone und Kern, die durch eine feine Linie im Innern angedeutet wird, nicht mehr kreisförmig, sondern von unregelmäßiger Form ist, woran man erkennt, daß in den verschiedenen Kristalliten die Diffusion mit verschiedener Geschwindigkeit von außen nach innen fortgeschritten ist.

2. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten.

Bezeichnet man mit c_0 die Konzentration des Wolframs an der Außenseite der Diffusionsschicht, mit c die Konzentration in der Eindringungstiefe von z cm, mit t die Diffusionszeit und mit D den Diffusionskoeffizienten, so liefert das FICK'sche Gesetz die Beziehung

$$\frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\omega^2} \cdot d\omega = \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

mit deren Hilfe man in der in der 2. Mitteilung näher erörterten Weise den Diffusionskoeffizienten berechnen kann. In Tabelle 3

sind jeweils für die kürzesten bei 1280, 1330 und 1400° ausgeführten Versuche die Diffusionskoeffizienten berechnet.

Tabelle 3.
Elektrolyteisen Griesheim-Elektron.

1. Temp. 1280° $t = 24$ Stunden $c_0 = 4,2\%$ W			2. Temp. 1330° $t = 18$ Stunden $c_0 = 3,85\%$ W			3. Temp. 1400° $t = 7,5$ Stunden $c_0 = 11,0$ W		
x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$
0,0025	3,20	3,41	0,0025	3,42	20,8	0,0025	9,12	21,2
0,0075	1,43	3,10	0,0075	2,59	20,9	0,0075	5,05	16,5
0,0125	0,57	3,52	0,0125	1,87	21,4	0,0125	2,41	16,6
0,0175	0,10	2,99	0,0175	1,20	20,0	0,0175	1,08	18,0
Mittel: $D = 3,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$			0,0225	0,79	21,0	0,0225	0,97	27,8
			0,0275	0,51	22,2	0,0275	0,69	34,6
			Mittel: $D = 21 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$			0,0325	0,38	37,5
						0,0375	0,10	33,2
						Mittel: $D = 26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$		

Wie man sieht, liefert die Berechnung bei 1280° den Mittelwert $D = 3,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$, bei 1330° $D = 21 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$. Um diese Mittelwerte schwanken die Einzelbestimmungen nicht mehr als im Rahmen der Versuchsfehler. Dagegen ergibt die 3. Versuchsreihe der Tabelle 3 bei 1400° schon ein Ansteigen des Diffusionskoeffizienten von $16-20 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ in den äußersten Schichten auf $33-37 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ in den inneren Schichten, so daß der hier berechnete Mittelwert $D = 26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ den tatsächlichen Verhältnissen nur noch annähernd entspricht. Noch deutlicher tritt dies Wachsen der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Eindringungstiefe hervor bei den unter 1. und 2. in der Tabelle 4 berechneten Diffusionskoeffizienten für die Eindringungstiefen bis 0,3 mm bei den mit Griesheimer Elektrolyteisen ausgeführten Versuchen bei 1330° und 48 bzw. 72 Stunden Versuchsdauer.

Tabelle 4.

Elektrolyteisen Griesheim-Elektron						Im Vakuum geschmolzenes Elektrolyteisen Heraeus					
1. Temp. 1330° $t = 48$ Std. $c_0 = 10,0\%$ W			2. Temp. 1330° $t = 72$ Std. $c_0 = 10,7\%$ W			3. Temp. 1330° $t = 72$ Stunden $c_0 = 10,4\%$ W					
x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	x cm	c % W	$D \cdot 10^5$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$
0,0025	9,07	4,8	0,0075	9,17	27,6	0,0075	9,52	83,0	0,0425	5,88	90,9
0,0075	7,51	12,5	0,0125	8,46	37,1	0,0125	9,01	92,0	0,0475	5,52	95,5
0,0175	6,28	33,2	0,0175	7,57	30,0	0,0175	8,24	73,4	0,0525	5,20	101
0,0225	5,72	39,6	0,0225	7,17	40,5	0,0225	7,77	81,0	0,0625	4,10	89,4
0,0275	5,35	49,0	0,0275	6,75	54,0	0,0275	7,25	83,3	0,0675	3,71	89,7
0,0325	5,10	60,8				0,0375	6,39	92,0	0,0725	3,52	95,8
Mittel: $D = 89 \cdot 10^5$											

Hier und auch bei den übrigen durch einen Knick auf der Diffusionskurve gekennzeichneten Versuchen bei 1280 und 1400° nimmt also der Diffusionskoeffizient mit wachsender Tiefe der Diffusionszone zu, um dann an der Stelle des Kurvenknickpunkts wieder sprunghaft kleiner zu werden, so, als ob hier ein neuer Diffusionsvorgang einsetzte. Es wurde zunächst angenommen, daß hier tatsächlich zwei verschiedene Diffusionsvorgänge vorlägen, derart daß in den äußeren Schichten Mischkristalle des δ -Eisens mit Wolfram, in den inneren solche des γ -Eisens mit Wolfram das Reaktionsprodukt der Diffusion wären. Diese Annahme konnte jedoch nicht aufrecht erhalten werden, als bei der Diffusion des Wolframs in das im Vakuum geschmolzene Elektrolyteisen von Heraeus die Unstetigkeit auf der Diffusionskurve verschwand. In Tabelle 4 sind unter 3. die Diffusionskoeffizienten für 1330° berechnet, die keinen Gang zeigen und um den Mittelwert

$$D = 89 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

schwanken.

Das Ergebnis der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Eisen-Wolfram-Mischkristalle kann man folgendermaßen zusammenfassen: Das Elektrolyteisen von Griesheim-Elektron lieferte einwandfreie Diffusionskurven bei Versuchen von kurzer Dauer bei 1280° (24 Stunden) und 1330° (18 Stunden), bei 1400° (7,5 Stunden)

war die Abweichung von dem idealen Kurvenverlauf schon deutlich. Man erhielt aus diesen 3 Kurven die Diffusionskoeffizienten

$$\text{bei } 1280^{\circ} \quad D = 3,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}},$$

$$\text{bei } 1330^{\circ} \quad D = 21 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}},$$

$$\text{bei } 1400^{\circ} \quad D = 26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

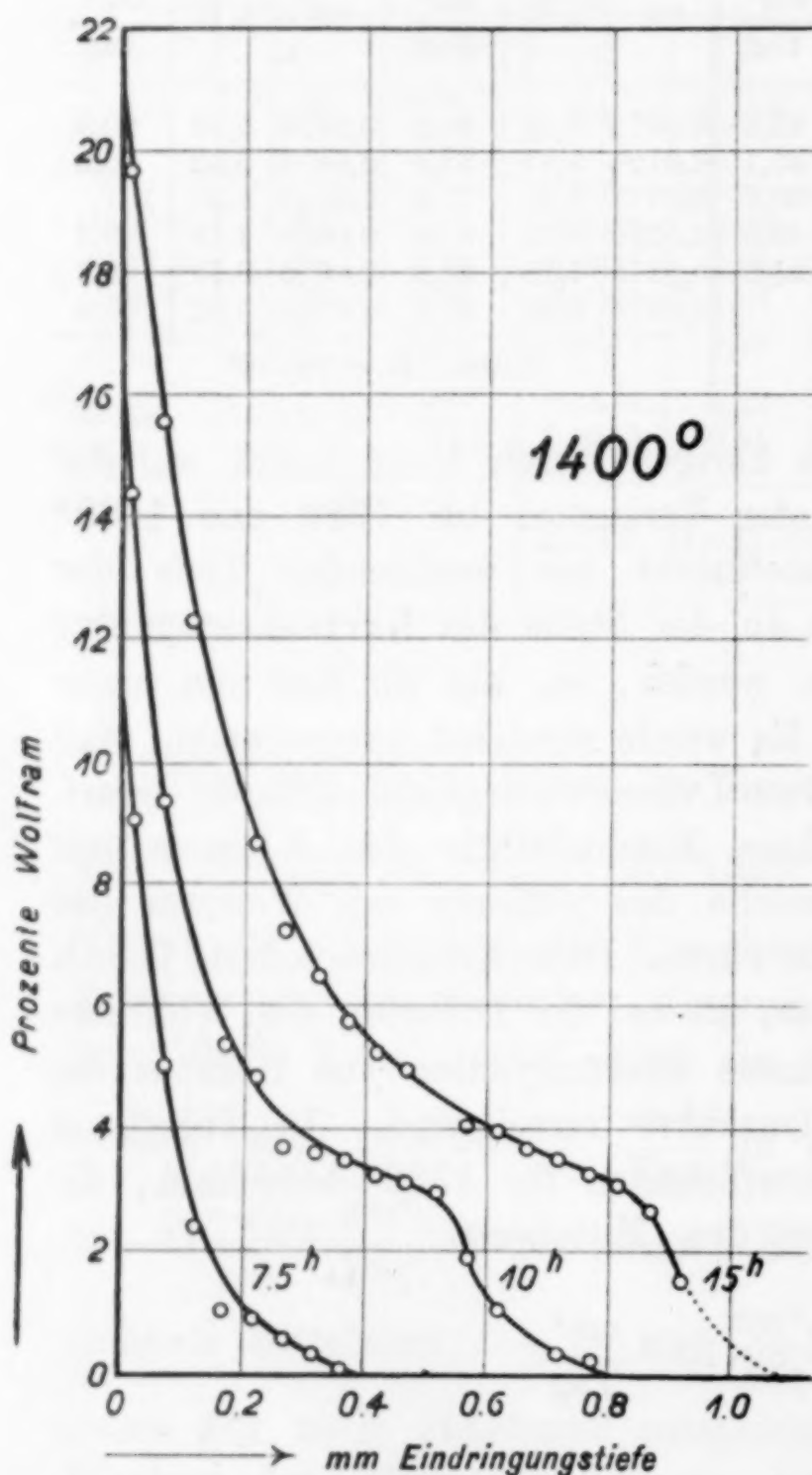


Fig. 3.

Material waren, unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten stark voneinander. Es kommt hinzu, daß bei ein und demselben Material, wie Fig. 5, Tafel 1, ad oculos demonstriert, in den verschiedenen

Alle anderen mit dem Griesheimer Eisen ausgeführten Versuche ergaben Kurven mit Diffusionskoeffizienten, die von außen nach innen stetig zunehmen, um dann bei einem Wolframgehalt der Mischkristalle von etwa 3% sprunghaft abzunehmen. Das im Vakuum umgeschmolzene Elektrolyteisen von Heraeus zeigte bei 72 stündiger Diffusion bei 1330° diese Unstetigkeit nicht, sondern einen normalen Verlauf der Kurve, aus welcher der Diffusionskoeffizient zu

$$D = 89 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ für } 1330^{\circ}$$

berechnet wurde. Dieser Wert ist 4 mal größer als der Diffusionskoeffizient des Griesheimer Eisens bei derselben Temperatur und 18 stündiger Diffusionszeit. Obwohl also beide verwendeten Eisensorten reinstes

Kristalliten die Diffusion mit verschiedener Geschwindigkeit fortschreitet und daß auch, worauf TAMMANN¹⁾ hingewiesen hat, die dünnen Häute fremder Stoffe, die auch die Kristallite von reinen Metallen umschließen, die Diffusionsgeschwindigkeit stark beeinflussen können. Hiernach erscheint es zweifelhaft, ob es überhaupt gelingen wird, bei der Diffusion fester Metalle ineinander Diffusionskoeffizienten zu finden, die nur von der Temperatur abhängig sind.

Nach dem oben erörterten Zustandsdiagramm der Eisen—Wolframlegierungen von SYKES bestehen bei den aus Schmelzen ausgeschiedenen Legierungen die Wolfram—Eisen-Mischkristalle auf der Seite des Eisens aus einer festen Lösung des Wolframides Fe_3W_2 im δ -Eisen. Ob bei den Diffusionsversuchen durch Reaktion der beiden festen Metalle in der äußersten Schicht primär das Wolframid gebildet wurde und dieses dann in das Eisen eindiffundierte, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Da jedoch bei dem schon beschriebenen orientierenden Diffusionsversuch festgestellt war, daß 0,0022 Gramm-Atome Wolfram in den Eisenstab hinein und 0,0025 Gramm-Atome Eisen in das Wolframpulver herausdiffundiert waren, so hat es den Anschein, daß hier eine einfache Substitution der Atome im Gitter stattgefunden hatte, also bei 1330° die Bildung des Wolframides noch nicht eingetreten war und daher die Wolfram-Atome als solche in das Gitter des Eisens eingetreten waren.

3. Die Resistenzgrenzen der Eisen—Wolframlegierungen.

Die Löslichkeit der Verbindung Fe_3W_2 im festen Eisen beträgt bei 1525° 33% W, mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ziemlich stark ab. Um festzustellen, wie in derartigen Mischkristallen die chemische Angreifbarkeit des Eisens durch die Auflösung der Verbindung beeinflußt wird, wurden zylindrische Probestücke der Legierungen auf folgende Weise hergestellt: Abgewogene Mengen von reinem Eisen- und Wolframpulver wurden innig gemischt und mittels einer hydraulischen Presse unter einem Druck von 20—25 t zu zylindrischen Stäben gepreßt. Die Stäbe wurden im Tammanofen in Schmelzröhren aus Magnesia eingeschmolzen. Um eine Kohlung der Legierung durch das im Ofen auftretende Kohlenoxyd zu verhindern, wurde in und um in die Magnesiaröhrchen herum Wasserstoff geleitet. Nach dem Schmelzen wurden die Stäbe 72 Stunden bei 1350° getempert und dann ziemlich rasch abgekühlt, und zwar von 1350 — 600° in etwa 10 Minuten und von 600 auf

¹⁾ TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 3. Aufl. S. 242 (1923).

Zimmertemperatur in etwa 15 Minuten. Die Legierungen wurden für die Korrosionsversuche nur verwendet, wenn Analysenproben, die an beiden Enden der zylindrischen Reguli entnommen waren, identische Zusammensetzungen ergaben. Die getemperten Legierungen wurden auch metallographisch eingehend untersucht, wobei die von SYKES beschriebenen Strukturen weitgehend bestätigt werden konnten. Insbesondere konnte die Ausscheidung des Wolframides Fe_3W_2 beim langsamen Abkühlen der Mischkristalle mit mehr als 10% W gut beobachtet werden. Fig. 6, Tafel 1 zeigt in 72facher Vergrößerung den Schliff einer Legierung mit 28,86% W. Man sieht in den regelmäßig begrenzten weißen Polygonen der Mischkristalle die tropfenförmigen Ausscheidungen des Wolframides. Alle Versuchsstücke wurden auf einer Rundschleifmaschine auf denselben Durchmesser abgeschliffen. Zeigten die Oberflächen Löcher, so wurden diese mit Wachs ausgegossen. Der mit Wachs ausgefüllte Teil wurde bei der Berechnung der Oberfläche abgezogen. Die zylindrischen Probestäbe wurden in Glasröhren an dem einen Ende eingesiegelt und die Stäbe mit der konstanten Geschwindigkeit von 300 Umdrehungen/Minute in 100 cm³ der Säurelösung, die im Thermostaten auf $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ gehalten wurde, 24 Stunden gerührt. Als einwirkende Agentien wurden 1n-HCl, 1n-H₂SO₄ und 0,1n-HNO₃ verwendet. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure ging nur Eisen in Lösung, bei der Behandlung mit Schwefelsäure bei den Legierungen 1—6 auch Wolfram in Spuren, die sich jedoch analytisch nicht mehr bestimmen ließen. Alle Legierungen zeigten nach der Korrosion blaue Anlauffarben, die jedenfalls von Oxyden des Wolframs herührten.

Tabelle 5.

Temperatur: 20,0° C. Versuchsdauer: 24 Stunden.

Legierung Nr.	Zusammensetzung		Milligr. Eisen, gelöst auf 1 cm ² Oberfläche		
	% Fe	% W	n-HCl	n-H ₂ SO ₄	0,1 n-HNO ₃
1	99,89	—	15,3	17,8	23,8
2	93,21	6,51	5,5	11,3	20,9
3	75,61	24,29	6,5	11,8	15,9
4	71,02	28,86	6,1	11,2	15,6
5	70,43	29,23	6,2	11,4	14,8
6	69,05	30,78	5,9	11,7	14,7
7	57,22	42,58	6,6	11,9	12,2
8	50,79	49,11	7,5	13,5	13,6
9	41,28	58,42	11,1	—	15,1
10	36,06	63,64	9,2	13,4	16,0
11	31,44	68,37	12,6	15,0	13,9
12	24,32	75,58	11,6	11,7	11,0

In Tabelle 5 sind die mit den 3 Säuren erhaltenen Versuchsergebnisse in der Weise aufgeführt, daß die in 24 Stunden von 1 cm^2 der Oberfläche gelösten Milligramme Eisen angegeben sind. Die Versuche erstrecken sich nur bis zu einem Wolframgehalt von 75%, weil oberhalb dieser Konzentration die Legierungen mit den vorhandenen Versuchseinrichtungen nicht mehr geschmolzen werden konnten. Die graphische Darstellung der Resultate in Fig. 4 zeigt, daß bei Anwendung von Salzsäure schon ein Wolframgehalt von 6,5% den Angriff der Säure gegenüber dem reinen Eisen auf etwa $\frac{1}{3}$ heruntersetzt, dann bleibt bis zu einem Wolframgehalt von etwa 30% die gelöste Menge Eisen annähernd konstant, sie nimmt dann allmählich zu und erreicht in der Nähe der Konzentration der Verbindung Fe_3W_2 , die bei 68,7% W liegt, ein Maximum, um bei höherem Wolframgehalt wieder abzunehmen. Benützt man n-Schwefelsäure als Korrosionsmittel, so ist der Kurvenverlauf ein ähnlicher wie bei Salzsäure, nur mit dem Unterschied, daß hier durch die Bildung der Mischkristalle der Angriff des Eisens nicht so stark heruntergesetzt wird wie dort. In beiden Fällen geht bei der Konzentration der Verbindung annähernd ebensoviel in Lösung wie beim reinen Eisen. In 0,1 n-Salpetersäure nimmt die Löslichkeit des Eisens mit wachsendem Wolframgehalt stetig bis zu 40% W ab, sie steigt dann wieder an und erreicht kurz unterhalb der Konzentration des Wolframides ein Maximum.

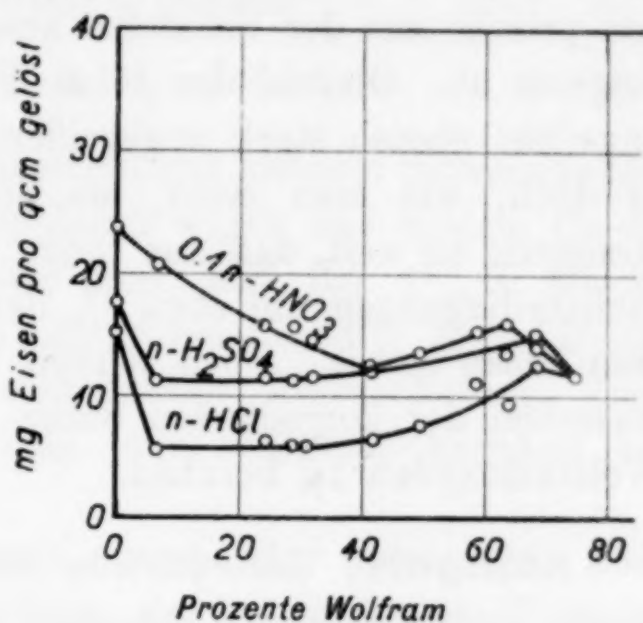


Fig. 4.

Die Ergebnisse der Korrosionsversuche lehren, daß, wie zu erwarten war, die Eisen-Wolframlegierungen von den verschiedenen Säuren verschieden stark angegriffen werden. Nach dem Zustandsdiagramm von SYKES entspricht die Löslichkeit der Verbindung Fe_3W_2 bei Zimmertemperatur einem Wolframgehalt von 8%. Bis zu dieser Konzentration sollten die Legierungen aus homogenen Mischkristallen bestehen, was von uns durch die metallographische Untersuchung der Legierung mit 6,5% W auch bestätigt wurde. Oberhalb 8% W bestehen die Legierungen bis zu 33% W aus 2 Strukturelementen, den großen Polygonen der Mischkristalle, in die das feinkörnige im

festen Zustand ausgeschiedene Wolframid eingelagert ist. Bei Anwendung von $n\text{-HCl}$ und $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ verlaufen die Korrosionskurven annähernd parallel, und zwar wächst die Resistenz bis in die Nähe der Sättigungskonzentration der Mischkristalle bei Zimmertemperatur, sie bleibt dann, solange als zweites Strukturelement nur die im festen Zustand ausgeschiedenen feinen Körner des Wolframides auftreten, konstant und nimmt erst oberhalb 33% W, wo als weitere Kristallart das primär aus der Schmelze ausgeschiedene Wolframid hinzutritt, langsam ab. Obwohl das reine Wolframid von $n\text{-HCl}$ und $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ ungefähr ebenso stark angegriffen wird wie das reine Eisen, erhöht es doch, wie man sieht, als Bestandteil der Mischkristalle deren Resistenz so weit, daß aus ihnen von $n\text{-HCl}$ unter identischen Versuchsbedingungen nur etwa $\frac{1}{3}$ der Eisenmenge gelöst wird, wie aus dem Eisen selbst. Doch scheint hier die Schutzwirkung nach dem Aussehen der korrodierten Stäbe auf der Bildung einer Haut von Wolframoxiden zu beruhen.

Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, im September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Zur Kenntnis der Kupfer-Siliciumlegierungen mit großem Kupfergehalt.

Von W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT.

Über die Kupfer-Siliciumlegierungen mit kleinem Siliciumgehalt ist nur wenig bekannt. Metallographisch wurde das System Cu-Si von E. RUDOLFI¹⁾ erforscht. Dieser fand, daß bis 4% Si Mischkristallbildung vorlag und daß die Legierungen bis 6% Si auf Draht verarbeitbar waren. Über die elektrischen Eigenschaften, Zugfestigkeit und Korrosion findet man nur spärliche Angaben bei REINGLASS.²⁾

Wir haben deshalb das System eingehender untersucht, aber nur bis zum Gehalt von 6% Silicium, da bei größerem Siliciumzusatz das Metall nicht mehr verarbeitbar ist.

Als Kupfer wurde elektrolytisches Kupfer, als Si reines Silicium von DE HAEN (Analyse: 96% Si, 4% SiO₂, Cu und Fe in Spuren anwesend) benutzt.

Die Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen der Komponenten in Porzellan im Wasserstoff-Stickstoffofen unter Zusatz von etwas entwässertem Borax.

Die so erhaltenen Stäbe wurden gehämmert und gezogen auf $\pm 1,5$ mm Dicke; nach dem Ausglühen wurde der elektrische Widerstand, der Temperaturkoeffizient α derselben zwischen 20 und 100° C und die Zugfestigkeit bestimmt und wie folgt gefunden:

Gew.-% Si	$\alpha_{20}^{100} \cdot 10^5$	Widerstand in Ω m/mm ² bei 16° C	Zugfestigkeit in kg/mm ²	αR_{105}	Reckung in %
0	432	0,0169	7,5	7,3	34
1,0	85	0,0934	20	7,9	30
2,0	56	0,158	21	8,9	59
3,0	49	0,224	30,5	11,0	43
4,0	45	0,264	31	11,9	50
5,0	46	0,288	29,5	10,5	33
6,0	41	0,520	—	21,3	—

¹⁾ Z. anorg. Chem. 53 (1907), 216.

²⁾ Chem. Techn. der Legierungen, 1. Teil, 1919, S. 191.

Das Gesetz von MATTHIESSEN, wonach $\alpha \cdot R = \text{constans}$, ist bis zu etwa 5% Si-Zusatz zufriedenstellend erfüllt, wenn man bedenkt, daß es sich hier um Mischkristalle von zwei Metallen handelt mit einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von mehr als 100:1. So steigt z. B. beim Zusatz von 1% Silicium der elektrische Widerstand des Kupfers auf mehr als das Fünffache und gleichzeitig fällt der Temperaturkoeffizient auf etwa $\frac{1}{5}$. Für die Herstellung von Leitungskupfer ergibt sich hieraus, daß auch nur Spuren von Silicium vermieden werden müssen.

Bei mehr als 5% Siliciumzusatz ändert sich der Leitwiderstand stark, ohne daß α wesentlich abnimmt, was auf eine andere Mischungsart der beiden Komponenten schließen läßt.

Nach längerem Ausglühen bei 800° C ergaben die Schliffbilder eine einheitliche Kristallstruktur.

Weiter wurde die Korrosion der Legierungen an der Luft in Wetter und Wind geprüft:

Legierung	K o r r o s i o n n a c h		
	3 Tagen	6 Tagen	20 Tagen
100% Cu	angelaufen	angelaufen	stark angelaufen
1% Si	"	"	" "
2% Si	"	"	" "
3% Si	"	"	" "
4% Si	wenig angelaufen	"	" "
5% Si	" "	wenig angelaufen	" "
6% Si	sehr wenig angel.	sehr wenig angel.	" "

Nach längerer Zeit war also ein Unterschied im Korrosionswiderstand zwischen den Drähten verschiedener Zusammensetzung kaum bemerkbar.

Eindhoven, Physikalisch-Chemische Laboratorien der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., Eindhoven (Holland), 5. August 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Der Stoffbegriff und die Phasenregel.

VON RUDOLF WEGSCHEIDER.

Vor längerer Zeit habe ich eine Definition der unabhängigen Bestandteile im Sinn der Phasenregel gegeben.¹⁾ Diese wurde insbesondere in dem Lehrbuch der Thermodynamik von VAN DER WAALS-KOHNSTAMM bekämpft. Vor kurzem habe ich meine Auffassung ausführlicher dargelegt.²⁾ Seither ist eine Neuauflage des erwähnten Lehrbuches erschienen.³⁾ Diese Veröffentlichungen zeigen eine erhebliche Annäherung der verschiedenen Standpunkte. Immerhin sagt aber KOHNSTAMM (K. 228): „In der Tat ist diese“ (d. i. die von mir gegebene) „Definition scheinbar unabhängig von Annahmen über die Molekularkonstitution. Sieht man aber näher zu, so bemerkt man, daß die Schwierigkeit verlegt ist in die Definition des Wortes „Stoff“. Wenn ich auch dieser Bemerkung nicht voll zustimmen kann, so weist sie doch mit Recht darauf hin, daß zu meiner Definition der unabhängigen Bestandteile auch eine bestimmte Definition des Begriffs Stoff gehört. Ich fühle mich daher verpflichtet, dies nachzutragen. In der Tat habe ich dabei einen Stoffbegriff vorausgesetzt, den ich seit vielen Jahren in meiner Vorlesung vortrage und der stark durch Gedankengänge von Wi. OSTWALD⁴⁾ beeinflußt ist.

Den Ausgangspunkt für jede naturwissenschaftliche Betrachtung muß die Tatsache bilden, daß unsere Sinne uns den Eindruck vermitteln, daß der Raum in Bezirke zerfällt, von denen wir verschiedene Sinneseindrücke erhalten. Ein abgegrenzter Raumbezirk, von dem wir andere Sinneseindrücke erhalten als von seiner Umgebung, soll ein Körper genannt werden. Um zum Stoffbegriff

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **43** (1903), 89.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1927), 161; im folgenden mit W. und der Seitenzahl zitiert.

³⁾ Lehrbuch der Thermostatik. Nach Vorlesungen von J. D. v. d. WAALS, bearbeitet von Dr. Ph. KOHNSTAMM, 1. Teil, Leipzig 1927; im folgenden mit K. unter Beifügung der Seitenzahl zitiert.

⁴⁾ Vgl. z. B. seinen Grundriß der allg. Chemie, 5. Aufl. (1917), S. 1, 23. *Z. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 168.

zu kommen, denken wir uns zunächst alle Körper in ihre homogenen Anteile zerlegt. Die Eigenschaften eines so erhaltenen homogenen Körpers sind veränderlich. Die möglichen Veränderungen sind von verschiedener Art. Man kann an den Körpern einzelne Eigenschaften ändern, wobei die übrigen im wesentlichen unverändert bleiben. Andere Eigenschaften erleiden dabei nur Änderungen, wenn sie entweder bloß ein anderer Ausdruck für die bewirkte Änderung sind oder wenn sie durch Wechselwirkungen zwischen den Teilen des Körpers beeinflußt werden, welche durch die Änderung der einen Eigenschaft hervorgerufen werden. Z. B. kann man an einem Körper die Form ändern oder die Menge (etwa indem man einen Teil wegnimmt). Man kann ihm eine Geschwindigkeit erteilen oder eine vorhandene Geschwindigkeit oder seine Lage in einem Kraftfeld und damit den dadurch bewirkten Energieinhalt ändern oder ihm eine elektrische Ladung erteilen. Änderungen der anderen Eigenschaften treten dabei nur in der früher angegebenen Art auf. Die Änderung der Menge drückt sich bei gleichen äußeren Bedingungen notwendig auch in einer Änderung des Volums aus. Die Erteilung einer elektrischen Ladung vergrößert infolge der entstehenden Zugkräfte das Volum, wenn auch nur wenig; andere Eigenschaften werden nicht oder nicht merklich geändert.

Eine zweite Gruppe von Eigenschaften sind jene, welche allen Körpern in gleicher Weise erteilt werden können (Temperatur, Druck).

Es gibt aber auch Eigenschaften, welche an den Körpern nicht für sich allein geändert und auch nicht allen Körpern in gleicher Weise erteilt werden können. Diese Eigenschaften sollen als die **wesentlichen** Eigenschaften eines Körpers bezeichnet werden. Dazu gehören die Dichte, die elastischen Eigenschaften, das Lichtbrechungsvermögen, die Fähigkeit, sich durch Reibung in bestimmter Weise elektrisch zu laden, die Fähigkeit, bestimmte chemische Umsetzungen einzugehen usw. Diese Eigenschaften ändern sich am selben Körper bei Änderung der äußeren Bedingungen innerhalb gewisser Grenzen stetig und sind bei verschiedenen Körpern unter gleichen äußeren Bedingungen häufig verschieden. Man faßt nun alle Körper in eine Gruppe zusammen, deren wesentliche Eigenschaften durch stetige Änderungen völlig gleich werden, wenn sie auf gleiche äußere Bedingungen gebracht werden. Eine weitere Zusammenfassung solcher Gruppen von Körpern wird auf Grund der Erfahrung vorgenommen, daß viele solcher Gruppen durch so-

genannte Änderung der Formart (des Aggregatzustandes oder der Polymorphieform) in andere von gleicher Zusammensetzung übergeführt werden können. Auch diese aus einer Körpergruppe entstehenden verschiedenen Formarten werden noch zu einer Gruppe zusammengefaßt. So entsteht der Stoffbegriff, den ich meiner Definition der unabhängigen Bestandteile zugrunde gelegt habe. Somit ist ein Stoff im Sinn der Phasenregel der Inbegriff aller homogenen Körper, deren wesentliche Eigenschaften durch stetige oder auch durch unstetige Änderungen, die aber auch bei einer Änderung der äußeren Bedingungen (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) nicht mit einer Änderung der Zusammensetzung verknüpft sind, gleich werden, wenn die Körper auf gleiche äußere Bedingungen und gleiche Formart gebracht werden.¹⁾ Zu den Stoffen in diesem Sinn gehören nicht bloß die chemischen Individuen, sondern auch jede Lösung von bestimmter Zusammensetzung, da eine solche bei gleichen äußeren Bedingungen immer die gleichen wesentlichen Eigenschaften zeigt.

Da der Begriff der Zusammensetzung in der Definition der Stoffe eine wichtige Rolle spielt, ist es wohl nicht überflüssig, auch seine rein empirische Darstellung zu erwähnen. Die Erfahrung lehrt, daß es Umwandlungen gibt, bei denen ein homogener Körper in zwei oder mehrere andere zerfällt, die sich durch ihre wesentlichen Eigenschaften bei gleichen äußeren Bedingungen unterscheiden und die nicht durch Formartsänderung identisch werden, oder daß er aus zwei oder mehreren solchen Körpern hergestellt werden kann. Da wir nur die wesentlichen Eigenschaften beachten, kann man auch sagen, daß bei manchen Umwandlungen ein Stoff (im Sinn der Phasenregel) in zwei oder mehrere andere zerfällt oder sich aus ihnen bildet. Diese Stoffe, in die ein Stoff zerlegt oder aus denen er aufgebaut werden kann, nennt man seine Bestandteile. Auf Grund des Satzes von der Erhaltung der Masse wird die Zusammensetzung durch die Mengen der Bestandteile ausgedrückt, die aus einer gegebenen Menge des betrachteten Stoffs

¹⁾ Die Feststellung, ob das Gleichwerden der Eigenschaften zweier Körper bei Herstellung gleicher äußerer Bedingungen eintritt oder nicht, kann von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck, für die Änderung zur Verfügung stehende Zeit, Genauigkeit der Beobachtungen) abhängen. Daher spielen diese Bedingungen in meiner Definition der unabhängigen Bestandteile eine Rolle (*Z. phys. Chem.* 43 (1903), 90 und W. 164).

erhalten werden können oder zu seiner Herstellung erforderlich sind. Die Bestandteile können in vielen Fällen verschieden gewählt werden. So können als Bestandteile des Na_2SO_4 die Elemente oder Na_2O und SO_3 oder Na und SO_4 gewählt werden, als Bestandteile einer wäßrigen Natriumsulfatlösung Wasser und Natriumsulfat oder auch eine größere Anzahl. Bei der Anwendung der Phasenregel muß man die Mindestzahl von Bestandteilen wählen, welche nötig ist, um die Eigenschaften der Phase eindeutig zu bestimmen (W. 168).

Zu dem gewöhnlichen Stoffbegriff der Chemie gelangt man, indem man aus den Stoffen im Sinn der Phasenregel die Lösungen aussondert. Lösungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mindestens innerhalb eines Temperatur- und Druckbereiches bei teilweiser Überführung in eine andere Formart ihre Zusammensetzung behalten, ferner dadurch, daß sie aus ihren Bestandteilen (mindestens innerhalb gewisser, durch die Löslichkeiten gegebener Grenzen) in jedem beliebigen Mengenverhältnis gebildet werden können, wobei die Eigenschaften sich stetig mit der Zusammensetzung ändern, während Stoffe im Sinn der Chemie, soweit sie überhaupt zusammengesetzt sind, aus denselben Bestandteilen nur in bestimmten Mengenverhältnissen gebildet werden können, die durch die stöchiometrischen Grundgesetze geregelt sind. Stoffe im Sinn der Chemie (chemische Individuen) sind also jene Stoffe im Sinn der Phasenregel, welche innerhalb eines Druck- und Temperaturbereichs bei teilweiser Überführung in eine andere Formart ihre Zusammensetzung nicht ändern; vergleicht man ihre Zusammensetzung mit der anderer, aus den gleichen Bestandteilen zusammengesetzter chemischer Individuen, so sind die Zusammensetzungen entweder gleich (Isomere), oder sie unterscheiden sich immer um endliche Beträge. Der Begriff des Stoffs im Sinn der Chemie umfaßt in der Bezeichnungsweise von KOHNSTAMM (K. 256) die reinen Körper, die thermostatischen Individuen und, soweit sie als solche rein darstellbar sind, die molekulartheoretischen Individuen. Wie bei wohl allen naturwissenschaftlichen Grundbegriffen, stößt man auch bei diesem Stoffbegriff auf eine Schwierigkeit. Die Abgrenzung der Lösungen wird etwas unscharf, wenn die zwei Bestandteile einer Lösung sich rasch ineinander bis zu einem Gleichgewicht umwandeln können, wie dies bei der Keto- und Enolform des Acetessigesters der Fall ist. Diese beiden Formen müssen gegenwärtig, da sie rein dargestellt sind, als gesonderte chemische Individuen betrachtet werden. Solange nur Zustände bekannt waren, in denen sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen praktisch sofort einstellt, war der Acetessigester nur ein chemisches Individuum. Jetzt ist der flüssige Acetessigester als eine Lösung der beiden Formen ineinander zu betrachten. Er entspricht dem Begriff der Lösung dadurch, daß bei teilweiser Überführung in den Gaszustand wahrscheinlich die Gasphase ein anderes Mengenverhältnis der beiden Formen zeigt und daß er aus beiden Formen in beliebigen Mengenverhältnissen hergestellt werden kann. Aber die fertige Lösung zeigt infolge der Gleichgewichtseinstellung nur eine bestimmte Zusammensetzung aus den beiden Formen und es fehlt daher die stetige Änderung der Eigenschaften mit der Zu-

sammensetzung, sowie die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit bei teilweiser Verdampfung. Ein weiterer (der molekulartheoretische) Stoffbegriff entsteht endlich, wenn man jede Molekelart als einen besonderen Stoff betrachtet.

Ich glaube, daß die von mir gegebene Definition der unabhängigen Bestandteile in Verbindung mit der hier gegebenen Definition des Stoffs im Sinn der Phasenregel von Annahmen über die Molekularkonstitution völlig unabhängig ist. Ich kann keinen Mangel darin erblicken, daß meine Definition die grundlegenden wissenschaftlichen Begriffe von der Frage abhängig mache, was in der Natur (sei es von selbst oder unter den Händen des Experimentators) vorkommt (K. 229). Denn jede naturwissenschaftliche Betrachtung muß sich auf das in der Natur Vorkommende stützen. KOHNSTAMM (K 229, vgl. auch 258) sagt, daß meine Definition versage, wenn man den Kreis der Anwendungen generalisiert. Meine Definition bezieht sich auf die Wahl der unabhängigen Bestandteile bei Anwendung der Phasenregel: $\text{Phasen} + \text{Freiheiten} = \text{Bestandteile} + 2$. Für den Fall unendlich vieler Phasen, wie er z. B. bei der exakten Behandlung einer Lösung im Schwerfeld auftritt (vgl. K 283), gilt der Satz, den man als Phasenregel bezeichnet, überhaupt nicht. Es ist daher nicht Aufgabe meiner Definition, diesen Fall zu umfassen. Im Fall des Auftretens einer neuen Phase aber führt meine Definition zu richtigen Ergebnissen, indem sie unter Umständen eine andere Wahl der unabhängigen Bestandteile verlangt. Man kann jedoch nicht sagen, daß dann eine neue Komponente entsteht. Denn die unabhängigen Bestandteile müssen gar nicht als Stoffe im Sinn der Chemie im System auftreten. Sie sind nur Stoffe, durch welche die Zusammensetzung der Phasen ausgedrückt werden kann (vgl. auch W. 175). Denkt man sich z. B. ein im Gleichgewicht befindliches Gasmisch von O_2 , CO und CO_2 in Gegenwart von festem CO_2 (wobei es für diese Betrachtung unwesentlich ist, daß in diesem Fall das Gleichgewicht sehr weit nach einer Seite verschoben ist), so wird man als Bestandteile zweckmäßig C und O wählen, obwohl freier Kohlenstoff im System gar nicht auftritt (vgl. dazu W. 168). KOHNSTAMM (K. 259) bekämpft neuerdings meine Auffassung, daß bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile ein gegen Massenänderungen abgeschlossenes System zu betrachten sei, u. a. durch den Hinweis, daß man dann keine Schmelz- und ähnliche Kurven für binäre System betrachten dürfte. Es ist auch nach meiner Auffassung keineswegs unzulässig, die Eigenschaften der Systeme von verschiedener Gesamtzusammensetzung miteinander zu vergleichen oder ihr Verhalten gemeinsam darzustellen, und zwar auch dann, wenn bei singulären Zusammensetzungen eine Änderung der Zahl der unabhängigen Bestandteile eintritt. Man kann z. B. das Verhalten der Systeme $\text{NH}_3\text{-HCl}$ (fest und gasförmig) für wechselnde Mengenverhältnisse durch eine Gleichung darstellen. Aber jede solche Darstellung muß die durch meine Wahl der unabhängigen Bestandteile hervorgehobene Tatsache wiedergeben, daß es in dem System aus äquivalenten Mengen, abweichend von den übrigen, keinen veränderlichen Molenbruch gibt (vgl. W. 174). Sicherlich haben die Kurven, welche für die Systeme $\text{NH}_3\text{-HCl}$ und $\text{H}_2\text{-O}_2$ bei Gleichgewichtseinstellung mit der Verbindung die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur von der Gesamtzusammensetzung des Systems ausdrücken, verschiedene Form (K. 258), obwohl

beide Systeme bezüglich der Wahl der unabhängigen Bestandteile nach meiner Definition gleichartig sind. Aber die Phasenregel macht nur eine Aussage über die Zahl der koexistierenden Phasen und der Freiheiten, aber nicht über die Form der Gleichgewichtskurven. Der Unterschied in letzterer Beziehung muß daher auch nicht durch die Wahl der unabhängigen Bestandteile dargestellt werden. Das von KOHNSTAMM (K. 260) angeführte Zitat aus den Thermodynamischen Studien von GIBBS bezieht sich (vgl. S. 75 unten) auf die Berechnung der Energie eines homogenen Anteils der gegebenen Masse (also einer Phase des Systems). Dasselbe geht auch aus den von KOHNSTAMM selbst zitierten Worten hervor. Denn von den in der homogenen Masse nicht vorhandenen Stoffen, die in der Gleichung auftreten, wird vorausgesetzt, daß „diese Stoffe oder ihre Bestandteile in irgendeinem Teile der gegebenen Masse anzutreffen sind“. Es handelt sich also um Änderungen der Massen in einer Phase bei gegebener Gesamtzusammensetzung des Systems; diese Stelle kann daher nicht gegen meine Auffassung ins Treffen geführt werden.

Durch vorstehende Bemerkungen will ich keineswegs gegen die von KOHNSTAMM gegebene Darstellung Stellung nehmen; sie sollen nur dartun, daß die von mir gegebene Definition einwandfrei ist. KOHNSTAMM sucht einen Stoffbegriff zu gewinnen, der eine möglichst allgemeine Behandlung der chemischen Gleichgewichte gestattet. Die hieraus entspringende Definition der unabhängigen Bestandteile ist für die Anwendung der Phasenregel durch die Chemiker wenig geeignet. Denn sie verlangt u. a. eine weitgehende Kenntnis der Form der Schmelz- und Sublimationskurven (K. 257). Es ist aber experimentell kaum mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine solche Kurve an einer ausgezeichneten Stelle eine Spitze oder ein sehr steiles Maximum hat. Meine Definition soll, ohne unexakt zu sein, das Bedürfnis der Chemiker befriedigen, aus möglichst wenig Beobachtungen vorhersehen zu können, welche Phasenkoexistenzen und Freiheiten zu erwarten sind.

Nachtrag.

Nach Abfassung des vorstehenden hatte Herr Prof. KOHNSTAMM die Güte, mir einen Bogen aus dem im Druck befindlichen zweiten Teil seines Werkes zu senden, in dem er sich auf S. 325—327 und 330 nochmals zu der bestehenden Meinungsverschiedenheit äußert. Aus der auch von ihm anerkannten Forderung, daß bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile ein Temperatur- und Druckbereich in Betracht gezogen werden müsse, schließt er, daß gerade darum das System NH_4Cl (fest und Dampf) nicht als unäres aufgefaßt werden könne, und zwar wegen seines Verhaltens oberhalb des höchsten Sublimationspunktes. Was gegen diesen Einwand zu sagen ist, habe ich bereits gesagt (W 167). Wenn man überhaupt zugibt, daß für ein gegebenes System die unabhängigen Bestandteile je nach den Versuchsbedingungen verschieden gewählt werden

müssen [was schon GIBBS¹⁾ für das System $H_2 + O_2$ angenommen hat], so müssen die in Betracht kommenden Bereiche passend abgegrenzt werden. Dem Schluß, daß aus der früher erwähnten Forderung folge, daß auch ein Konzentrationsbereich in Betracht gezogen werden müsse, kann ich nicht beistimmen, weil eben die GIBBS'sche Phasenregel unter der Annahme abgeleitet ist, daß Druck und Temperatur veränderlich, die Gesamtzusammensetzung des Systems aber konstant ist.

Die Verschiedenheit der Auffassungen über die Frage, ob die Bedingung äquivalenter Mengen im NH_3 -HCl-System und die gleicher Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf im Wasser-Alkohol-System gleichartig sind oder nicht, hängt etwas mit der Frage zusammen, ob bei Anwendung der Phasenregel Systeme von gegebener Gesamtzusammensetzung zu betrachten sind. Die Ungleichartigkeit der beiden Bedingungen zeigt sich beispielsweise in folgendem. Zweifellos kann man Systeme, die aus zwei Stoffen gebildet werden können, in jedem beliebigen Mengenverhältnis herstellen. Wenn nun diese beiden Stoffe eine feste Verbindung von unveränderlicher Zusammensetzung bilden, welche nur im reinen Zustand als feste Phase auftreten kann, und wenn man die Stoffe gerade in diesem Mengenverhältnis zusammenbringt (im Fall $NH_3 + HCl$ also in äquivalenten Mengen), so wird dadurch ein System von ganz bestimmtem Verhalten festgelegt; dieses unterscheidet sich von denen anderer Zusammensetzung dadurch, daß keine Phase von veränderlicher Zusammensetzung da sein kann, wenn neben dieser festen Verbindung nur noch eine weitere Phase da ist. Die Bedingung, daß in einem aus zwei Stoffen gebildeten System mit flüssiger und Gasphase diese beiden Phasen gleiche Zusammensetzung haben sollen, definiert dagegen überhaupt nicht ein System von bestimmtem Verhalten, sondern eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit von solchen Systemen, welche bei geeigneter Wahl von p und T diese Bedingung erfüllen können. Erst wenn außerdem die Temperatur (oder der Druck) vorgeschrieben wird, bei der die Gleichheit der Zusammensetzung eintreten soll, wird ein bestimmtes System festgelegt. Für manche binäre Systeme wird diese Bedingung überhaupt nicht erfüllt werden können. Man sieht, daß molekulartheoretische Betrachtungen nicht erforderlich sind, um den Unterschied der beiden Bedingungen darzutun.

Wenn Herr KOHNSTAMM meine Bemerkung (W 183 Anm. 2) bemängelt, daß ein Beobachter, der an einem unzersetzt siedenden Alkohol Wassergemisch die Veränderlichkeit der Phasenzusammensetzungen mit der Temperatur nicht merkt, einen unabhängigen Bestandteil annehmen könne und daß dies näherungsweise richtig sei, so scheint hier wohl eine verschiedene Auffassung der Bezeichnung „näherungsweise richtig“ vorzuliegen. Ich verwende diesen Ausdruck für eine Darstellung, welche die Beobachtungen ungefähr richtig wiedergibt. Das trifft in dem Beispiel zu. Solange die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf kaum merklich verschieden ist, wird bei gegebenem T der Druck sich nur sehr wenig mit dem Volum ändern. Diese geringe Änderung wird entweder überhaupt der Beobachtung entgehen oder in erster Annäherung vernachlässigt werden können. Der Beobachter wird also finden, daß das Gleichgewicht ungefähr durch eine p - T -Kurve bestimmt wird, ent-

¹⁾ S. 164—165 der Thermodynamischen Studien.

sprechend der Annahme eines unären Systems. Ich glaube übrigens nicht, daß man sagen kann, ein solches Gemisch lasse sich innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments innerhalb weiter Temperaturgrenzen nicht in Phasen verschiedener Zusammensetzung spalten. Nach WREWSKY¹⁾ enthält das unzersetzt siedende Wasser-Alkoholgemisch bei 74°,79 95,7 Gewichtsprocente Alkohol, bei 39°,76 97,6 %. Die zugehörigen Drucke sind ungefähr 654,5 und 131,5 mm Hg. Es ist also schon durch mäßige Temperaturänderungen, bzw. durch Anwendung experimentell leicht herzustellender Drucke möglich, das bei einer Temperatur unverändert destillierende Gemisch bei einer anderen in ungleiche Anteile zu zerlegen. Noch leichter geht das in der Regel bei Gemischen mit stärker ausgeprägtem Siedepunktsmaximum oder -minimum.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* 81 (1913), 28.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Über die chemische Wirkung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit auf Anlauffarben.

Von G. TAMMANN und G. VESZI.

Mit einer Figur im Text.

Treffen Elektronen auf Anlaufschichten, so werden sie, wenn die Anlaufschicht metallisch leitet, dieselbe, ohne sie zu zersetzen, passieren. Leitet die Anlaufschicht elektrolytisch, so ist eine Zersetzung derselben zu erwarten. Wenn hierbei eine Elektrolyse stattfindet, so wird ihre Dicke sich nicht ändern, sondern es werden auf ihrer Oberfläche metallische Teilchen und in ihr Metallfäden sich ausscheiden. Wenn dagegen durch Elektronenstoß die Kationen der Oberfläche durch die Elektronen entladen und die Anionen in den Gasraum herausgeschleudert werden, so wird die Anlaufschicht unter Abscheidung von Metall dünner.

Eine Dickenänderung der Anlaufschicht, die an der Änderung ihrer Farbe leicht zu erkennen ist, ist ein empfindlicheres und sichereres Reagens auf eine chemische Einwirkung, als die Gasabgabe aus der Anlaufschicht, die durch Anwachsen des Gasdruckes gemessen wird. Nimmt die Schichtdicke um $10 \mu\mu$ ab, was in der Regel einen merklichen Rücklauf der Anlauffarbe bewirkt, so entwickeln sich z. B. aus Cu_2O $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ Sauerstoff pro mm^2 Oberfläche der Anlaufschicht.

Ungeachtet der großen Schwierigkeiten, die sich dem Nachweis der Zersetzung von Oxyden durch Glühelektronen mit Hilfe der Messung der Drucksteigerung entgegenstellen, konnte RABINOWITSCH¹⁾ zeigen, daß durch Beschießung mit Elektronen von 1000 V. Geschwindigkeit aus ThO_2 , ZrO_2 und CeO_2 Sauerstoff abgespalten werden kann. Doch entsprach diese Sauerstoffabgabe nur 0,25% der durchgegangenen Elektrizitätsmenge äquivalenten Sauerstoffmenge. Bei der Einwirkung langsamer Elektronen (5—40 V. Geschwindigkeit) auf CaO und Cu_2O konnte er eine Sauerstoffabgabe nicht nachweisen.

¹⁾ E. RABINOWITSCH, Z. Elektrochem. 33 (1927), 185.

Auch in der älteren Literatur finden sich zahlreiche Angaben über die Einwirkung von (schnelleren) Kathodenstrahlen auf Salze, die von E. BOSE¹⁾ zusammengestellt wurden.

Der wesentlichste Teil der Apparatur bestand aus einer zylindrischen Entladungsröhre (Fig. 1a) von 7 cm Durchmesser, an das die durch Eintauchen in flüssige Luft kühlbare Gasfalle *G* mit einer kurzen Leitung von großem Durchmesser angeschmolzen war. Die Glühkathode *K* bestand aus 5 parallel gespannten Wolframdrähten

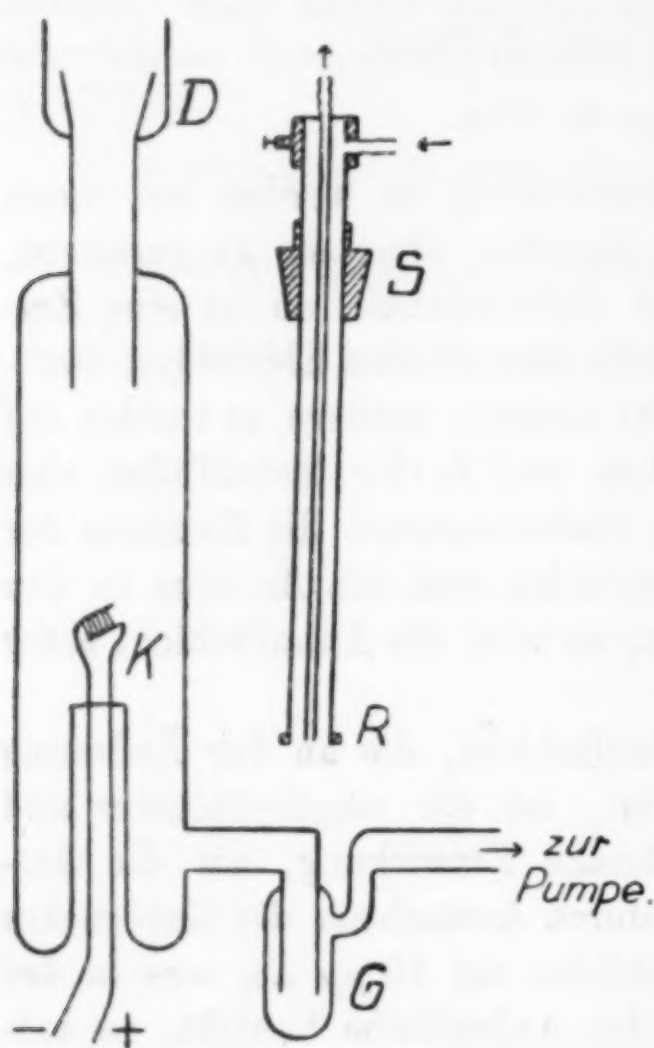


Fig. 1a und b.

von 0,05 mm Durchmesser. In den Schliff des Entladungsrohres war der Stahlkonus *S*, der in Fig. 1b im Querschnitt gezeichneten Anode so genau eingeschliffen, daß die Dichtung mit Quecksilber im Dichtungsbecher *D* genügte und eine Anwendung von Dichtungsfett vermieden werden konnte. Die Anode (Fig. 1b), die aus zwei konaxialen Eisenröhren bestand, konnte durch einen Wasserstrom gekühlt werden, dessen Temperatur während der Versuche nie merklich über die Zimmertemperatur stieg. Zur Isolation war das Anodenrohr mit Glimmer umwickelt. An seinem unteren Ende trug das Rohr einen hart angelöteten Kupfer-

ring *R*, an den die Anlaufplättchen von 14 mm Durchmesser dicht angelötet werden konnten. Der Abstand des Anlaufplättchens von der Kathode betrug 3–5 cm.

Das Hochvakuum von 10^{-6} mm wurde mit einer Einstufenstahldiffusionspumpe mit Datevorpumpe erzeugt und das Entladungsrohr vor jedem Versuch durch einen elektrischen Widerstandsofen eine Stunde lang auf 400° erwärmt. Das beim Druck $3-4 \cdot 10^{-5}$ auftretende blaue Leuchten der Kathodenstrahlenbahn trat bei ununterbrochenem Betrieb der Pumpen während des Versuches niemals auf.

Die hier benutzte Anordnung gestattet nicht eine stetige Beobachtung, weil die glühende Kathode den Beobachter zu stark

¹⁾ E. BOSE, *Z. Elektrochem.* 10 (1904), 588.

blendet. Daher mußte zur Besichtigung der Anlaufschrift auf der Anode der Glühstrom unterbrochen werden.

Das Anlegen der Anodenspannung erfolgte stets erst, nachdem das Präparat eine Stunde der Wirkung der glühenden Kathode allein ausgesetzt und sichtbare Veränderung an ihm nicht zu beobachten war.

Über die experimentellen Befunde gibt die folgende Tabelle einen Überblick, in der die beobachteten Anlauffarben und die ihnen entsprechenden äquivalenten Luftschichtdicken in $\mu\mu$ angegeben sind. Um aus den letzteren die wahre Dicke der Anlaufschrift zu erhalten, braucht man nur die äquivalenten Luftschichtdicken durch den Brechungsindex der Anlaufschrift zu dividieren.

	Äquivalente Luftschichtdicke in $\mu\mu$	Volt	Milliampere	Art der Einwirkung nach Ablauf von:
PbCl ₂ ..	Rot II 490 Grün III 650	100	1,0	Nach 5 Minuten keine Farbe
PbBr ₂ ..	Purpur II 257 Indigo II 282	100	1,0	
TlJ. . . .	Rot II 490 Blau III 570	150	1,0	Nach 2 Minuten keine Farbe
AgCl ..	Gelbgrün II 409 Rot II 490	150	1,0	Nach 3 Minuten Silberabscheidung
AgBr ..	Gelbgrün II 409 Rot II 490	150	1,0	
AgJ . . .	Rot II 490 Blau III 570	150	1,0	
CuCl. . .	Gelbgrün II 409 Rot II 490	100	1,2	Nach 5 Minuten Kupferabscheidung
CuBr. . .	Rot I 245 Rot II 490	150	1,0	Nach 3 Stunden unverändert
CuJ . . .	Gelbgrün II 409	100	3,0	Nach 4 Stunden unverändert
Cu ₂ O. . .	Violett II 272	150	1,0	Nach 2,5 Stunden unverändert
NiO . . .	Hellhimmelblau II 352	150	2,0	Nach 2 Stunden unverändert

Beim PbCl₂, PbBr₂ und TlJ konnte nach 5 bzw. 2 Minuten nur festgestellt werden, daß die Anlaufschrift verschwunden war, und die metallische Gußfläche nicht wesentlich verändert erschien. Bei der Einwirkung von Luft erhielt die Metallfläche sofort grüngraue Flecke, wahrscheinlich durch Oxydation unregelmäßig verteilter feiner Blei- oder Thalliumpartikel.

Die Halogensilber-Anlaufschichten waren nach 30 Minuten dunkelgrau geworden und bestanden fast nur aus Silberpulver. Das Silberblech, auf dem sie lagen, war stark korrodiert.

Nach 30 Minuten langer Einwirkung der Kathodenstrahlen war die CuCl-Schicht mit einem braunschwarzen Belag von feinverteiltem Kupfer bedeckt. Dieser konnte von der festhaftenden Anlaufschicht leicht mit einem Wattebausch abgewischt werden, wobei die ursprüngliche Anlauffarbe, bis auf einzelne anders gefärbte Flecke, denen eine geringere Schichtdicke entsprach, zum Vorschein kam.

Die Anlauffarben der Schichten aus Cu_2O , NiO , CuBr und CuJ veränderten sich unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen auch im Laufe mehrerer Stunden nicht.

In der folgenden Tabelle ist die Art der Einwirkung von Elektronen auf die untersuchten Anlaufschichten mit der Art der Elektrizitätsleitung in den Stoffen, aus denen die Anlaufschicht besteht, zusammengestellt.

	Wirkung der Elektronen	Art der Elektrizitätsleitung
Cu_2O NiO $\text{CuJ}^{1) 2)}$ $\text{CuBr}^{2) 3)}$	Keine	Elektronisch
$\text{PbCl}_2^{4)}$ $\text{PbBr}_2^{4)}$ $\text{TiJ}^{2)}$	Siehe Text	Anionisch ?
$\text{AgCl}^{1) 2)}$ $\text{AgBr}^{1) 2)}$ $\text{AgJ}^{1) 2)}$ $\text{CuCl}^{2) 5)}$	Sichtbare Metallabscheidung	Kationisch
		Gemischt

Man ersieht, daß die metallisch leitenden Anlaufschichten, die für Elektronen durchlässig sind, ohne daß chemische Veränderungen in ihnen auftreten, durch Beschießen mit Elektronen, deren Geschwindigkeit 100—150 Volt beträgt, nicht verändert werden. Beim Cu_2O hätte sich eine Sauerstoffabgabe von $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ bei der Einwirkungszeit von 2,5 Stunden durch Veränderung der Farbe der Anlaufschicht oder ein Mattwerden derselben bemerkbar machen müssen.

¹⁾ C. TUBANDT und H. REINHOLD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 225.

²⁾ E. FRIEDRICH und W. MEYER, *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 566.

³⁾ P. FISCHER, *Z. Elektrochem.* **33** (1927), 170.

⁴⁾ C. TUBANDT und H. REINHOLD, *Ztschr. Elektrochem.* **31** (1925), 84; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1921), 11.

⁵⁾ J. N. FRERS, *Ber.* **60** (1927), 864.

Die Anlaufschichten der Salze, die rein elektrolytisch leiten, scheiden ihr Metall ab und werden vollständig zersetzt. Die Anlaufschicht ist unter dem Metall nicht mehr zu erkennen, oder nur in Resten vorhanden. Es scheint also bei den elektrolytisch leitenden Salzen die Stoßwirkung gegenüber der Elektrolyse zu überwiegen, denn, wenn Elektrolyse stattfindet, müßte ungeachtet der Metallabscheidung die Dicke der Anlaufschicht unter dem abgeschiedenen Metall unverändert bleiben.

Bei Einwirkung von Elektronen auf CuCl , welches metallisch und elektrolytisch leitet, scheint aber die Elektrolyse die Elektronenstoßwirkung stark zu überwiegen, denn hier bleibt die Dicke der Anlaufschicht unter der Metallschicht im wesentlichen auch nach mehrstündigem Beschießen mit Elektronen unverändert.

Es wurde früher¹⁾ angegeben, daß CuCl -, CuBr - und CuJ -Anlaufschichten zwischen Kupferplatten nach der Polarisierung mit 0,5 Volt deutliche Polarisierungsspannungen zeigen. Für CuBr und CuJ , die metallisch leiten, muß dieser Befund darauf zurückzuführen sein, daß ihre Anlaufschichten, da sie in feuchtem Jod- bzw. Bromdampf erzeugt wurden, Feuchtigkeit enthielten, welche die Polarisierung verursachten.

¹⁾ TAMMANN und BREDEMAYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 64.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Durch Reiben erzeugte reversible Farbenänderungen von Doppeljodiden.

Von G. TAMMANN und G. VESZI.

Herr LÜPPO-CRAMER machte uns auf folgende Erscheinung aufmerksam: Überzieht man eine Glasplatte mit einer Emulsion von $2\text{AgJ} \cdot \text{HgJ}_2$ in Gelatine und reibt die so entstandene glatte gelbe Oberfläche nach dem Trocknen mit einem Glas- oder Holzstab, so wird die geriebene Stelle ziegelrot. Je nach der Dauer des Reibens bleibt die Farbenänderung nur für Bruchteile von Sekunden oder bis zu einer Minute bestehen, um dann vollständig zu verschwinden.

Die Verbindung $2\text{AgJ} \cdot \text{HgJ}_2$ hat nach STEGER¹⁾ einen Umwandlungspunkt bei 50° . Unterhalb des Umwandlungspunktes ist sie gelb, oberhalb rot gefärbt. Sie hat einen zweiten Umwandlungspunkt bei 158° , der als ausgeprägtes Maximum auf der Kurve des Beginns der Umwandlung einer Reihe von Mischkristallen liegt, die sich bei $45\text{--}50^\circ$, im Zustandsgebiet der gelben Form, von 52 bis 80 Molprozent AgJ erstreckt. Diese Mischkristallreihe zeigt, wie die Verbindung, beim Überschreiten des Temperaturintervalles 45 bis 50° eine Farbenänderung von Gelb nach Rot.

Es liegt also die Möglichkeit vor, daß durch das Reiben die Temperatur der Umwandlung überschritten wird, und dadurch die rote Form entsteht. Andererseits wäre es auch denkbar, daß, wenn die betreffende Temperaturerhöhung für die Umwandlung nicht ausreicht, es sich hier um einen Kaltbearbeitungseffekt handelt, bei dem dieselbe Verbindung sich in rotes HgJ_2 und hellgelbes AgJ spaltet. Zur Entscheidung hierüber wurden die unten beschriebenen Versuche angestellt.

Zur Herstellung der Verbindung²⁾ wurden abgewogene Mengen von HgJ_2 und AgJ, die im Verhältnis 1:2 Mol standen, mit wenig Alkohol verrieben, wobei die rote Farbe des Gemenges in reines Gelb umschlug.

¹⁾ STEGER, *Z. phys. Chem.* **43** (1903), 595; vgl. auch BELLATI und ROMANESE, *Atti Ist. Ven.* (5) **6** (1880), 1050, und MEUSEL, *Ber.* **3** (1870), 123.

²⁾ BELLATI und ROMANESE, *Atti Ist. Ven.* (5) **6** (1880), 1050.

Das trockene gelbe Pulver wurde dann mit einer Gelatine-lösung im Porzellanmörser zerrieben und die so erhaltene Emulsion auf Glasplatten ausgegossen, an denen in lufttrockenem Zustand die folgenden Versuche ausgeführt wurden:

1. Reibt man die Schicht mit einem Metallstift, so muß man ihn sehr stark aufdrücken und längere Zeit mit großer Geschwindigkeit reiben, damit eine, wenn auch momentan wieder verschwindende, Rotfärbung auf der Strichspur auftritt. Leichter gelingt es durch Reiben mit einem rundgeschmolzenen Glasstab, einem Holzstift, oder noch besser mit der Kante eines Korken, die sich an die Gelatineschicht anschmiegt.

Je geringer die Wärmeleitfähigkeit des Reibzeuges ist, um so deutlicher und leichter ist der Farbumschlag zu erhalten.

2. Reibt man mit einem Korken die Gelatineschicht, bis sich etwa 1 cm^2 derselben rotgefärbt hat, und drückt auf den roten Fleck ein Münze, die man darauf schnell entfernt, so sieht man auf rotem Grunde einen gelben Abdruck der Münze.

3. Bedeckt man eine Kupferplatte mit einer dünnen (etwa $0,2\text{ mm}$) Schicht der Gelatineemulsion, so kann man selbst durch kräftiges und schnelles Reiben mit einem Kork eine Rotfärbung nicht hervorrufen. Wenn die Schicht dicker ist ($0,5\text{—}1\text{ mm}$), so kann bei derselben Art des Reibens die Rotfärbung hervorgerufen werden.

4. Erhöht man die Temperatur einer Glasplatte mit der farbenempfindlichen Schicht auf 35° , so braucht man zum Hervorrufen der Farbenänderung viel weniger stark zu reiben, als wenn die Temperatur der Platte 15° ist.

Je günstiger die Bedingungen für eine Erhöhung der Temperatur beim Reiben über 50° sind, bei desto schwächerem Reiben tritt die Rotfärbung auf. Die Reibung bewirkt also durch Temperaturerhöhung die Rotfärbung.

Das analoge rote Salz $2\text{ CuJ} \cdot \text{HgJ}_2$ ändert seine Farbe beim Erwärmen auf 65° in Schwarzviolett. Ein Zustandsdiagramm für das Salzpaar $\text{CuJ} \cdot \text{HgJ}_2$ liegt zurzeit nicht vor, doch kann es sich hier nicht um die Spaltung des Salzes in die Komponenten handeln, da CuJ farblos, HgJ_2 rot ist, ein Gemenge beider also nicht schwarzviolett erscheinen kann.

Entsprechend der höheren Umwandlungstemperatur muß man eine Gelatineschicht mit $2\text{ CuJ} \cdot \text{HgJ}_2$ stärker reiben, um einen

Farbenumschlag zu erzwingen, und eine Temperaturerhöhung des Salzes begünstigt das Schwarzwerden beim Reiben.

Folgender Versuch lehrt, daß der Farbenumschlag von Rot in Schwarz dann eintritt, wenn durch das Reiben die Temperatur auf 65° erhöht wird.

Bringt man die Schicht einer Gelatineemulsion von gelblichem Nitrosobenzol, das bei 65° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmilzt, und die Schicht einer Emulsion von $2\text{CuJ} \cdot \text{HgJ}_2$ in Gelatine auf eine Glasplatte, so daß diese beiden Schichten unmittelbar aneinander grenzen, und reibt mit einem Korken die beiden aneinandergrenzenden Schichten nach dem Trocknen gleichzeitig und in der gleichen Weise, so bemerkt man, daß die Salz-emulsions- und die Nitrosobenzolemulsionsschicht gleichzeitig ihre Farbe in Schwarz bzw. Grün ändern.

Da auch beim starken Reiben beider Salzpulver: $2\text{AgJ} \cdot \text{HgJ}_2$ und $2\text{CuJ} \cdot \text{HgJ}_2$ im Mörser ein Farbenumschlag nicht eintritt und hierbei die Verschiebung von Kristallteilen auf Gleitebenen häufiger und in höherem Maße stattfinden muß, als beim Reiben der Gelatineemulsion, so kann auch aus diesem Grunde nur eine Temperaturerhöhung, nicht eine Kaltbearbeitung, den Farbenumschlag bedingen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Über die Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung.

Von IKUTARO SAWAI und OTOKICHI MORISAWA.

Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel.

I. Einleitung.

In bezug auf die Zustandsänderung der Blattmetalle durch Erhitzung berichtet FARADAY,¹⁾ daß sie dadurch in zahlreiche Kügelchen zerteilt werden. BEILBY²⁾³⁾ hat sich eingehender mit der Änderung der Lichtdurchlässigkeit, der mikroskopischen Struktur und der Leitfähigkeit von dünnen Gold- und Silberlamellen beschäftigt, worauf GARNETT⁴⁾ seine Resultate der mathematischen Berechnung gegründet hat. Später hat TURNER⁵⁾ die Veränderung des Blattsilbers untersucht und den Einfluß des Sauerstoffs auf diese Veränderung aufgefunden. CHAPMANN und PORTER⁶⁾ trugen zur Aufklärung der Veränderung am Blattgold bei, die sie der Oberflächenspannung zuschreiben. SCHOTTKY⁷⁾ mißt die Festigkeit bei erhöhter Temperatur und berechnet den Wert der Oberflächenspannung des Blattsilbers. Trotz so vieler Untersuchungen glauben die Verfasser, daß es noch mehrere wichtige Punkte gibt, die noch nicht untersucht sind. Die vorliegende Arbeit versucht diesen Mangel zu beheben.

II. Experimenteller Teil.

1. Apparat und Methode. Die benutzte Glasscheibe war aus einem Material von der Zusammensetzung wie in Tabelle 1 angegeben, nach 5 Stunden langer Erhitzung bei 630° zeigte sie keine Veränderung.

¹⁾ M. FARADAY, *Phil. Trans.* 147 (1857), 145.

²⁾ G. T. BEILBY, *Proc. Roy. Soc.* 72 (1903), 226.

³⁾ G. T. BEILBY, *Phil. Mag.* 8 (1904), 258.

⁴⁾ J. M. GARNETT, *Phil. Trans.* 203 (1904), 385.

⁵⁾ T. TURNER, *Proc. Roy. Soc. A.* 81 (1908), 301.

⁶⁾ J. C. CHAPMANN, H. L. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A.* 83 (1910), 65.

⁷⁾ H. SCHOTTKY, *Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse* (1912), 32.

Tabelle 1.

SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
73,35	1,36	12,33	12,28 %

Die Glasscheibe, 2 · 2 cm breit und 3 mm dick, wurde auf einer Seite durch ammoniakalische Silbernitrat- und Roschelsalzlösung versilbert. Nach dem vollkommenen Auswaschen wurde sie zum Versuche verwendet. Die Erhitzung geschah im elektrischen Ofen entweder im CO₂- oder im Luftstrom. Im ersten Falle wurde CO₂ nach der Beschreibung in MOSER's Reindarstellung von Gasen, S. 116, gereinigt und durch ein Kupfernetz geleitet, um die letzte Spur von Sauerstoff zu vertreiben; im zweiten Fall wurde die Luft durch

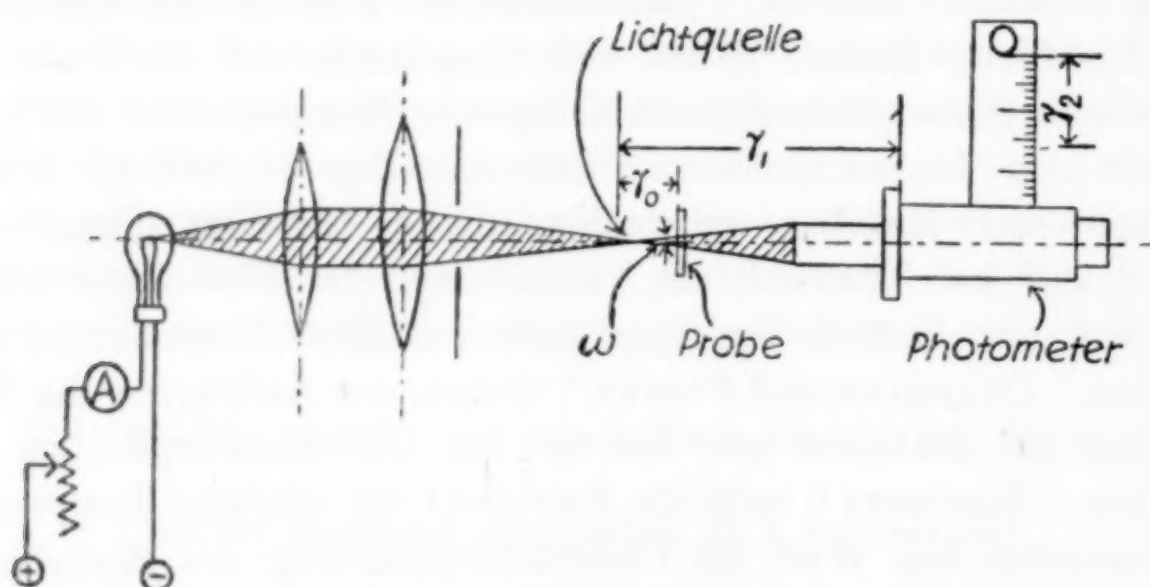


Fig. 1.

Leitung in H₂SO₄ und P₂O₅ getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde immer mittels eines Flowmessers reguliert. Die Temperatur wurde mit dem Thermoelement von Nickel-Konstantan gemessen, indem die Spitze nahe der Probe an die Ofenwand gelegt wurde. Während der Erhitzung oder Abkühlung wurde die Temperatur regulär erhalten, daß sie sich entlang derselben Temperaturkurve nur mit der maximalen Abweichung von $\pm 2,5^\circ$ erhielt, und bei der Konstanterhaltung der Temperatur wurde sie nur mit der maximalen Abweichung von $\pm 1^\circ$ stetig gehalten.

Die Messungsvorrichtung wurde aus einer Lichtquelle, zwei Linsen und einem Photometer konstruiert, wie Figur 1 zeigt.

Das Theoretische der Brechung wird durch folgendes dargestellt: Sei Φ der Lichtfluß, d. h. der von der Lichtquelle durch die Glasplatte zum Photometer gelangende Lichtstrom, I die Licht-

stärke der Lichtquelle, und ω der Raumwinkel des Lichtflusses, so wird

$$\Phi = I \cdot \omega.$$

Sei S die Flächengröße des mit dem Licht bestrahlten Glases, und r_0 die Entfernung zwischen dem Glas und der Lichtquelle, so ist unter der geeigneten Bedingung

$$\omega = S / r_0^2,$$

also

$$S = r_0^2 \cdot \Phi / I.$$

Ist der erhitzte Silberspiegel an derselben Stelle gelegen, so kann der von den gebildeten Silberkügelchen gehinderte Lichtteil bestimmt werden. Es sei $\Delta\omega'$ der von den Silberkügelchen eingeschlossene Raumwinkel und $\Delta S'$ die Flächengröße derselben, so wird der Lichtfluß Φ' , welcher zum Photometer gelangt, bestimmt wie folgt:

$$\begin{aligned}\Phi &= I \cdot (\omega - \Sigma \Delta\omega') \\ &= I \cdot (S - \Sigma \Delta S') / r_0^2.\end{aligned}$$

Weil das Silberkügelchen sehr klein ist, und das Licht sich in ω gleichmäßig ausbreitet, so erkennen wir, daß das Licht wie aus einer neuen Lichtquelle von der Lichtstärke I' kommt, die schwächer ist als I . So bekommt man

$$\Phi / I = \Phi' / I' = \omega,$$

also

$$\Phi = I^2 / I \cdot (S - \Sigma \Delta S') / r_0^2 = I \cdot S / r_0^2, \quad (S - \Sigma \Delta S') / S = I' / I.$$

Daher haben wir beim WEBER'schen Photometer die folgende Beziehung:

$$I = C \cdot r_1^2 / r_2^2, \quad I' = C \cdot r_1^2 / r_2'^2,$$

also

$$(S - \Sigma \Delta S') / S = r_2'^2 / r_2^2 = R,$$

wo R das Verhältnis der Flächengröße der Zwischenräume zu der des Glases, und folglich die Lichtdurchlässigkeit des erhitzten Glases bezeichnet.

2. Resultat. Die Größe der Zwischenräume ist von der Temperatur, von der Zeitdauer der Erhitzung, wie auch von der Natur der Atmosphären sehr abhängig. In der folgenden Tabelle ist das Resultat von dem Einfluß der Temperatur und der Zeitdauer bei dem im CO_2 -Strom erhitzten Spiegel von $87 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke wiedergegeben. Auf Grund dessen stellt Figur 2 die Beziehung zwischen $R \cdot 10^3$ und der Zeit, und Figur 3 die zwischen $R \cdot 10^3$ und der Temperatur graphisch dar.

Tabelle 2.

Lichtdurchlässigkeit		$R \cdot 10^3$		
Temp. in °C		630	515	400
Zeit in Min.	5	11	—	—
	30	108	21	—
	60	168	30	—
	120	528	43	15
	180	532	152	36
	300	610	224	37

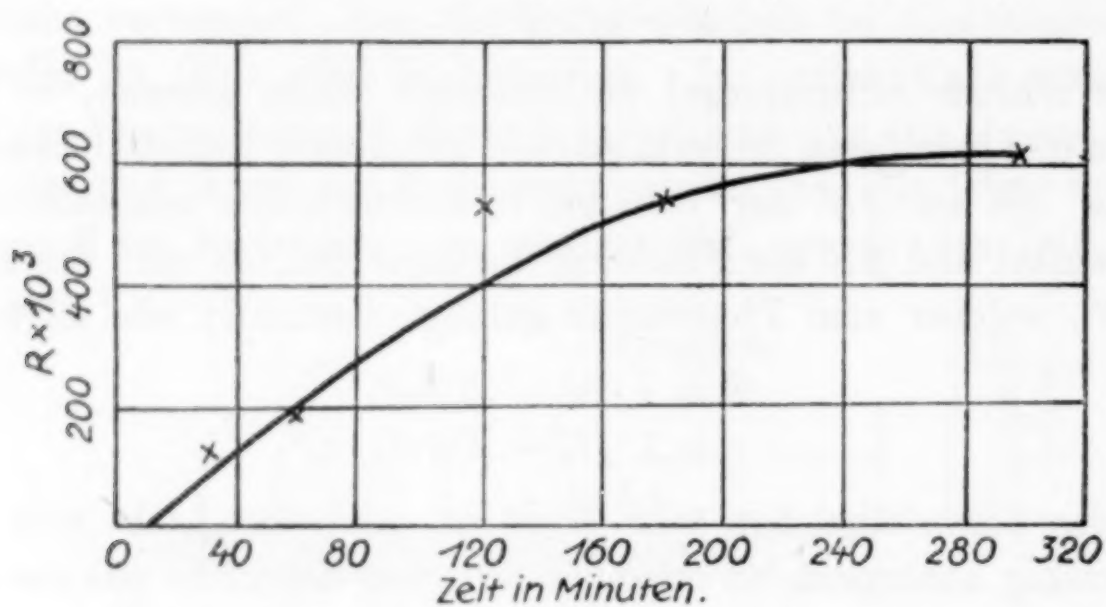


Fig. 2.

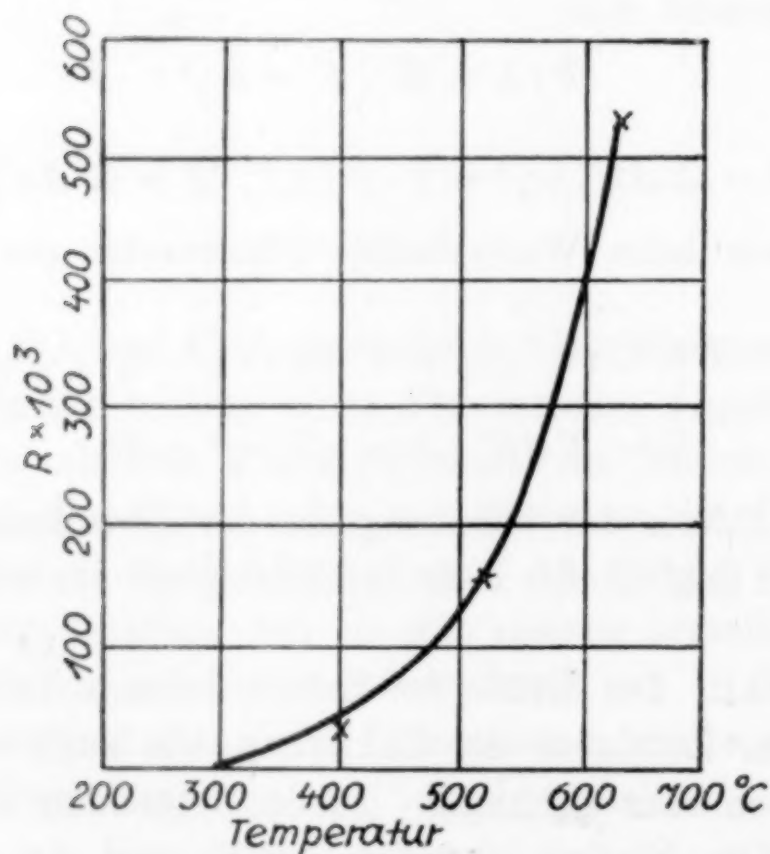


Fig. 3.

Hinsichtlich des Einflusses der Atmosphären gilt folgendes: Bei der Erhitzung im Luftstrome erscheint die Beziehung zwischen der Größe und der Dicke sehr regelmäßig. Die folgende Tabelle bietet

uns als ein Beispiel die Zahlen der Bestimmung der im Luftstrome bei 650° 30 Minuten lang erhitzten Probe.

Tabelle 3.

Dicke cm · 10 ⁻⁶	39	68	98	125
R · 10 ³	270	290	205	105

Erhitzt man bei derselben Temperatur 3 Stunden lang, so beobachteten wir, daß 25% Silber mit Gelbton ins Glas diffundierten. Im Falle der CO₂-Atmosphäre wird jedoch diese Beziehung ganz anders, und zwar wird die Bildung der Zwischenräume fast gehemmt; eine Probe, die im CO₂-Strom bei höherer Temperatur erhitzt wurde und keine Zwischenräume gab, ergab in Luft bei 400° und nur 5 Minuten langer Erhitzung so viel Zwischenräume, daß die Beziehung $R = 85 \cdot 10^3$ entsteht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtung beider Fälle der bis 515° und 30 Minuten lang erhitzten Proben nebeneinander gestellt.

Tabelle 4.

Dicke cm · 10 ⁻⁶		53	82	135
R · 10 ³	im CO ₂ -Strome	35	48	204
	im Luftstrome	542	432	275
Verhältnisse		1 : 16	1 : 9	1 : 1,2

3. Mikroskopische Untersuchung. Die Verschiedenheit zwischen in Luft und in CO₂ erhitzten Proben wird durch die folgenden Bilder, Figur 5 und 6 (Tafel 2), klar gezeigt; obwohl beide Proben bei 515° 1 Stunde lang erhitzt wurden, erscheint die eine mit Silberkügelchen (Fig. 6, Tafel 2) und die andere ohne sie (Fig. 5, Tafel 2). Zu der Vergrößerung stellt sich die mit Silberkügelchen wie in Figur 4 (Tafel 2) dar.

Die Silberkügelchen treten ganz wie amorph auf, ohne bemerkbare Kennzeichen der Rekristallisation. Sie liegen auf der sehr dünnen und verhältnismäßig breiten Silberhaut zerstreut, die am Glas noch unverändert geblieben ist. Dieser Vorgang ist sehr deutlich bemerkbar, wenn man die Probe wie in Figur 5 in Luft wieder erhitzt. Sie wird kügelchenreich, während die Haut dementsprechend abnimmt.

III. Theoretischer Teil.

Die Ursache der Schrumpfung von Silberlamellen beim Erhitzen schreibt G. TAMMANN¹⁾ der Wirkung der Oberflächenspannung zu. Die Resultate unserer Versuche können auch dadurch erklärt werden. Wenn der Silberspiegel, wie BEILBY bemerkt²⁾, aus Gruppen von Silberkristallen besteht, so kann man annehmen, daß sich jede dieser Kristallgruppen bei der Veränderung ihrer Oberflächenspannung und Festigkeit durch Steigerung der Temperatur gleichmäßig verhalten. Übersteigt die Oberflächenspannung die Festigkeit, so beginnt die Schrumpfung; und da dieses Phänomen durch Bewegung des festen Stoffs erfolgt, so ist eine beträchtlich längere Zeit nötig, um einen Stillstand zu erreichen, und zwar je höher die Temperatur ist, desto kürzer wird die Zeit, weil der Einfluß der Oberflächenspannung sich vermehrt. Es ist wohl bekannt, daß das auf dem Glas aufgelegte Blattsilber durch Erhitzung an demselben fest anhaftet. Der Anhaftungsgrad muß natürlich im Fall des Silberspiegels größer sein.

Diese Adhäsionskraft wird also eine die Schrumpfung verhindernde Wirkung ausüben, wodurch nach der Beendigung der Schrumpfung eine sehr dünne Haut von Silber noch an dem Glas haften bleiben wird. Sei diese Adhäsionskraft mit A bezeichnet, so wird die Schrumpfung unter der Bedingung $2\alpha > (f + A)$ stattfinden, aber unter der Bedingung $2\alpha < (f + A)$ nicht. Außerdem übt die Natur der Atmosphären einen großen Einfluß auf die Schrumpfung aus. Daß der Sauerstoff die Schrumpfung erleichtert, wurde schon von TURNER³⁾ und SCHOTTKY⁴⁾ beobachtet, von denen der letztere die Ursache dieser Erscheinung der Erhöhung der Oberflächenspannung und Erniedrigung der Festigkeit durch Auflösen des Sauerstoffs zuschreibt. In unserem Falle muß die Diffusion des Silbers ins Glas auch berücksichtigt werden. Die am Glas haftende Silberhaut diffundiert leicht ins Glas beim Vorhandensein von Sauerstoff, und der Teil des Spiegels, der bei der Erhitzung im CO_2 -Strom als dünne Haut am Glas haften bleibt und es für Licht undurchlässig macht, diffundiert in der O_2 -Atmosphäre beinahe ganz ins Glas, wodurch verhältnismäßig große Zwischenräume gebildet werden.

¹⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., S. 48.

²⁾ BEILBY, l. c.

³⁾ TURNER, l. c.

⁴⁾ SCHOTTKY, l. c. § α : Oberflächenspannung; f : Festigkeit.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels beim Erhitzen wurde studiert.

2. Auf die Größe der Zwischenräume haben die Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung, die Dicke des Spiegels, ebenso wie die Natur der Atmosphären einen beträchtlichen Einfluß.

3. Die Ursache dieser Einflüsse wurde erörtert.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. CHIKASHIGE für seine lebhaften Anregungen, Herrn Assist. Prof. H. NISCHIMURA für seine wertvollen Ratschläge und endlich Herrn K. UCHIDA für seine freundliche Hilfe bei der Aufnahme der Mikrophotos unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Kyoto, Universität, Chemisches Institut, 8. Juli 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1927.

Potentiometrische Bestimmung des Cers.

Von KIN'ICHI SOMEYA.

Mit einer Figur im Text.

I. Einleitung.

TOMICEK¹⁾ wandte das Prinzip von BROWNING und PALMER²⁾ für die Bestimmung des Cers an, bei welchem das Cerosalz durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung in Cerisalz verwandelt und das entstehende Ferrocyanid in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt wird. Er gibt eine Arbeitsvorschrift an, bei welcher obige Methode so abgeändert wurde, daß die zu titrierende Lösung mit etwa dreiviertel der nötigen Menge von Kaliumferricyanid, dann mit starkem Kaliumcarbonat versetzt und die Titration unter konstanter Zuleitung von Kohlendioxyd beendet wird. In Anbetracht der Tatsache, daß das Normalpotential des Cers in alkalischer Lösung weit niedriger ist als das in saurer Lösung³⁾, meint dieser Autor, daß sich obige Oxydation weit vorteilhafter in alkalischer Lösung durchführen läßt als in saurer. Dem Verfasser scheint seine Meinung nicht so überzeugend zu sein, weil in seinem Falle eine strenge Ausschaltung von Luftsauerstoff nötig ist. Zudem sieht man, daß man bei Anwendung seiner Methode vorher die ungefähre, zur Titration nötige Menge des Ferricyanids kennen muß. Andererseits gibt es manche Reagenzien, welche trotz der beträchtlichen Höhe des Normalpotentials des Cers, das in saurer Lösung obwaltet⁴⁾, das Element in demselben Lösungsmittel in den Cerizustand zu oxydieren vermögen und die Titration in offener Atmosphäre durchführen lassen.

Aus obigem Grunde suchte ich das Natriumwismutatverfahren von METZGER⁵⁾ der potentiometrischen Methode anzupassen, um so

¹⁾ TOMICEK, *Rec. trav. chim.* **44** (1925), 410.

²⁾ P. E. BROWNING und E. PALMER, *Ztschr. anorg. Chem.* **59** (1908), 71.

³⁾ E. BAUER und A. GLAESSNER, *Ztschr. Elektrochem.* **9** (1903), 534.

⁴⁾ E. BAUER und A. GLAESSNER, l. c.

⁵⁾ METZGER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 523.

durch Wismutat oxydiertes Cerisalz, anstatt durch Titrierung des zugesetzten Ferrosulfatüberschusses mit Kaliumpermanganat, durch direkte Titration mit Ferrosulfat allein zu bestimmen.

II. Versuchsteil.

Als Material diene reinstes Cerosulfat, welches von KAHLBAUM geliefert worden war und umkristallisiert wurde. Eine schwefelsaure Lösung davon wurde bereitet und der Gehalt an Cerosalz mit der Oxalatmethode wie gewöhnlich bestimmt; die erhaltene Ceroxydmenge stimmte mit der durch Verdampfung und Verglühen eines Teiles der Lösung in einer Platinschale erhaltenen wohl überein. Etwa 20—40 cm³ der Lösung wurden durch Erhitzen mit 2 g reinsten Natriumwismutats von MERCK oxydiert und in eine klare gelbe Flüssigkeit verwandelt. Sie wurde dann mit Leitungswasser abgekühlt und, nach Verdünnen mit Wasser, auf 300 cm³ mit $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{200}$ n-Ferrosulfat je nach der Konzentration des Cerisalzes

Tabelle 1.

Angew. Ce₂(SO₄)₃-Lösung, welche 0,02020 g CeO₂ enthielt. Die Lösung wurde mit 40 cm³ H₂SO₄ (1 : 1) und 50 cm³ Wasser versetzt und mit 2 g Natriumwismutat oxydiert. Nach Erkalten und Verdünnen auf 300 cm³ titrierte ich sie mit 0,00896 n-FeSO₄.

Zugesetztes FeSO ₄ , cm ³	Potential gegen N. K. E. (Volt)	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$	Bemerkung
0,00	1,145		
3,00	1,135		
5,00	1,125		
9,00	1,101		
9,50	1,095		Potentialeinstellung schnell
11,00	1,079		
11,50	1,071		
11,65	1,069		
11,79	1,064		
11,95	1,062		
12,05	1,058		
12,50	1,046	0,52	Hier ist die gelbe Farbe des Cerisalzes fast nicht zu erkennen.
12,75	1,033	2,7	Hier ist d. Lösung ganz farblos
12,94	0,982	11,6	Für die Potentialeinstellung
13,00	0,912	49,0	muß 3—5 Minuten gewartet
13,01	0,863	11,6	werden
13,08	0,782	7,0	
13,17	0,719	5,6	
13,24	0,680	4,4	
13,29	0,658		
13,38	0,627		
14,00	0,558		

potentiometrisch titriert. Der Wirkungswert letzterer Titrierflüssigkeit wurde durch Titration mit auf Natriumoxalat eingestelltem Kaliumpermanganat bestimmt. Zur Potentialmessung wurde ein Potentiometer, als Nullinstrument ein empfindliches Galvanometer und als Elektroden eine Normalkalomelhalbzelle und ein blanker Platindraht angewandt. Beim Äquivalenzpunkte muß man 3—5 Minuten auf die Potentialeinstellung warten. Die Potentialkurve verläuft ganz glatt. Die Zahlen der Tabelle 1 mögen als Beispiel der Titration dienen.

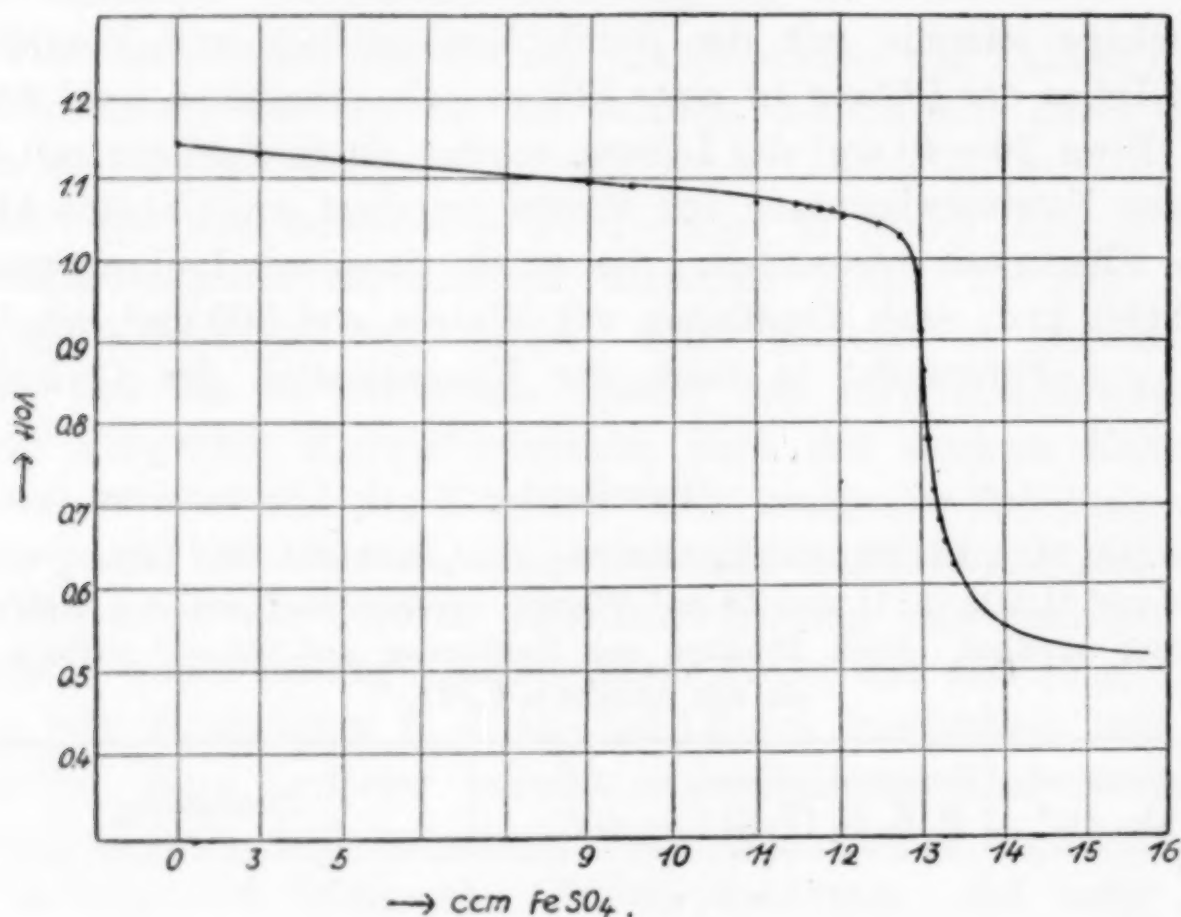


Fig. 1.

Die Potentialänderung ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Es scheint, daß die Kurve nicht an beiden Seiten des Äquivalenzpunktes ganz symmetrisch ist, was wohl durch Änderung des Dissoziationszustandes des Ceri- bzw. Cerosalzes verursacht wurde.

Der Einfluß des Säuregrades wurde auch untersucht, und es wurde dabei gefunden, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, daß die Oxydation in den Cerizustand zwischen 6,4- und 12 n-Schwefelsäure vollständig ist. Mit dem Säuregrad niedriger als etwa 6 n. fiel das Resultat meistens zu hoch aus. Ferrisalz und einige seltenen Erden wurden auch als Einfluß gefunden, was für praktische Verwendung der Methode wichtig ist. Das Umschlagspotential liegt bei etwa 0,85 Volt gegen N. K. E. und ist vom Säuregrad wenig

abhängig. Die Tabelle zeigt auch, daß die gewöhnlich ausgeführte Filtrierung des Niederschlags in diesem Falle nicht nötig ist. Wenn reines Natriumwismutat verwendet wird, braucht man keinen Blindversuch auszuführen; mit dem unreinen dagegen ist dies unbedingt nötig.

Tabelle 2.

Nr.	Säuregrad n	Angew. CeO_2 g	Gef. CeO_2 g	Fehler in CeO_2 , g	Bemerkung
1	4,90	0,02020	0,0238 0,02091	+ 0,0036 + 0,00071	Resultat zu hoch
2	5,96	0,02060	0,02196 0,02190 0,02307	+ 0,00136 + 0,00130 + 0,00247	Resultat zu hoch
3	6,68	0,02060	0,02030 0,02067 0,02066	- 0,00030 + 0,00007 + 0,00006	Resultat gut
4	6,68	0,02025	0,02028 0,02022 0,02026	+ 0,00003 0,00003 + 0,00001	Unmittelbar nach Oxy- dation titriert 1,5 Stunden nach Oxy- dation titriert 2 Stunden nach Oxy- dation titriert
5	10,39	0,02025	0,02029	+ 0,00004	
6	10,39	0,01980	0,01980 0,01970 0,01970	0,00000 - 0,00010 - 0,00010	Titriert bei 40—50° mit 0,00492 n- FeSO_4
7	10,39	0,1985	0,1988 0,1985 0,1988 0,1983 0,1988	+ 0,0003 0,0000 + 0,0003 - 0,0002 + 0,0003	Titriert mit 0,04998 n- FeSO_4 Zusatz von 0,2 g $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ Zusatz von 0,2 g $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$ Zusatz von 30 cm ³ 10 n-Ferrialaun
8	6,68	0,02025	0,02022 0,02022	- 0,00003 - 0,00003	Titriert nach Filtrierung des Niederschlages
9	11,17	0,02022	0,02022 0,02025	0 00000 + 0,00003	
10	12,34	0,02029	0,02028 0,02025	+ 0,00008 + 0,00005	Keine Niederschlag- bildung in der Lösung

Zusammenfassung.

Das Wismutatverfahren von METZGER für Cerbestimmung wurde der potentiometrischen Methode angepaßt. Die Cerosulfatlösung wurde in einer schwefelsauren Lösung durch Sieden mit Natriumwismutat oxydiert und die resultierende Lösung nach Erkalten und

Verdünnen mit Wasser mit Ferrosulfat titriert. Es wurde gefunden, daß unter Verwendung von Schwefelsäure von geeignetem Säuregrad bei Wismutatoxydation das erhaltene Resultat gut ist.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, und Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai (Japan), Tohoku Imperial University, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Laboratory of Chemical Analysis, Juli 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1927.

Zur Wertbestimmung von Adsorbentien.

Von WILHELM BACHMANN und LUDWIG MAIER.

Mit 4 Figuren im Text.

Vor mehreren Jahren hat BROR GUSTAVER¹⁾ in einer umfangreichen und sehr gründlichen Arbeit die Sorption von Dämpfen durch Kohle²⁾ behandelt. Er bedient sich bei seinen Untersuchungen eines Vakuumapparats, der im Prinzip jenem gleicht³⁾, welchen ZSIGMONDY⁴⁾ und der eine von uns sowie STEVENSON, später ANDERSON⁵⁾ zur Aufnahme der Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelfeinbau verwendet haben. Während aber diese Autoren — analog zu VAN BEMMELEN's Exsiccatormethode — den Dampfdruck ihrer Gele durch Flüssigkeitsgemische⁶⁾ von abgestufter Tension der exhaliierten Dämpfe regelten, führte GUSTAVER nach dem Vorbilde von TROUTON⁷⁾ seiner Tierkohle die Dämpfe der reinen Flüssigkeiten portionsweise zu und bestimmte den jeweiligen Gleichgewichtsdruck manometrisch. Diese Methode erweist sich nach GUSTAVER insofern als arbeit- und zeitsparend, als man nach Einstellung des Gleichgewichtsdrucks immer nur eine Wägung und danach (zu erneuter Inbetriebnahme des Apparates) nur eine Evakuierung auszuführen hat, um einen Punkt der Sorptionsisotherme zu erhalten,

Darüber hinaus geht aber aus GUSTAVER's Untersuchung hervor, daß sich die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zwischen

¹⁾ BROR GUSTAVER, Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsproblems. Die Sorption von Dämpfen durch Kohle. *Kolloidchem. Beihefte* 15 (1922), 185—339.

²⁾ Tierkohle von MERCK („Carbo animalis purissimus“).

³⁾ BROR GUSTAVER, l. c., S. 241.

⁴⁾ R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON, Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure. *Z. anorg. Chem.* 75 (1912), 189—197.

⁵⁾ J. S. ANDERSON, Die Struktur des Gels der Kieselsäure. *Z. phys. Chem.* 88 (1914), 191—228.

⁶⁾ Wasser-Schwefelsäuregemische für Wässerungsisothermen, Alkohol-Glyceringemische für isotherme Alkoholzyklen, Benzol-Paraffinölmischungen für Benzolzyklen.

⁷⁾ F. T. TROUTON und B. POOL, *Proc. Roy. Soc. London A.* 77 (1906), 292; A. 79 (1907), 383.

Tierkohle und Dampf jeweils in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit vollzieht, beispielsweise oft in weniger als 1 Stunde, was einen erheblichen Vorzug bedeutet. Dieser Umstand, verbunden mit der Tatsache, daß GUSTAVER mit Hilfe seiner Arbeitsweise die von dem einen von uns¹⁾ ausgearbeitete Sorptionsisotherme der Kokosnußkohle für Wasserdampf grundsätzlich weitgehend bestätigen konnte²⁾, gab Anregung, die interessante Frage zu prüfen, ob die bekannten VAN BEMMELEN'schen Wasserzyklen des Kieselsäuregels mit ihrer so charakteristischen Hysterese nach einer derartigen Arbeitsweise reproduzierbar sein würden. Dies als zutreffend unterstellt, so wäre damit eine allgemein anwendbare Methode zur Wertbestimmung beispielsweise technischer Adsorbentien für Dämpfe gegeben, vollkommener als die bisher auf diesem Gebiet geübten Untersuchungsweisen, sofern es nur möglich sein würde, die Prüfung der Adsorbentien in erträglich kurzer Zeit durchführen zu können.

Es sollte sich durch die hier mitgeteilte Untersuchung herausstellen, daß in der Tat die VAN BEMMELEN'schen Zyklen unter Anwendung der im folgenden beschriebenen Methode auf Kieselsäuregele ohne weiteres wiedergefunden werden, und zwar bei einer Versuchsdauer, die jene der früheren Bestimmungsweisen ganz erheblich unterschreitet. Damit bietet sich die Möglichkeit, eine vergleichende Prüfung von Adsorbentien in verhältnismäßig kurzer Zeit durchzuführen und ein erschöpfendes Bild von deren Brauchbarkeit für spezielle Zwecke zu erhalten, wie ein solches schließlich doch nur eine vollständige Sorptions- und Desorptionskurve des betreffenden Adsorbens zu geben vermag.

I. Die Methoden zur Prüfung von Adsorbentien.

1. Die bisher gebräuchlichen Methoden und ihre Eignung.

Die bisherigen Methoden erscheinen zu einer derartigen vergleichenden Prüfung von Adsorbentien wenig geeignet, da zumeist bei ihnen nur auf die Bestimmung des Sorptionsmaximums Wert gelegt wird. So pflegt man technische Adsorbentien beispielsweise nebeneinander im gesättigten Dampfraum zu prüfen und somit lediglich die maximale Aufnahme der im Dampfzustand befindlichen Substanz durch das Adsorbens zu ermitteln. Eine derartige Bestimmung kann ebensowenig wie etwa die Messung der integralen

¹⁾ W. BACHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 100 (1917), 32 ff.

²⁾ BROR GUSTAVER, *l. c.*, S. 228—229, 249—250, 269.

Wärmetönung bei der völligen Benetzung eines Adsorbens durch eine Flüssigkeit oder wie der sogenannte Methylenblautiter von aktiven Kohlen letzten Endes für die Beurteilung eines Adsorbens entscheidend sein.

2. Capillarität der Adsorbentien und Dampfaufnahme.

Speziell aber bei Adsorbentien, die zur Gas- oder Dampfadsorption Verwendung finden sollen, würde man sich durch die Bestimmung des Sorptionsmaximums allein oft für die Wahl eines Produkts entscheiden, das für den gegebenen Zweck ganz und gar ungeeignet wäre. Dies liegt daran, daß beispielsweise in einem gesättigten Dampf sich alle, auch gröbere, Capillaren des Adsorbens an der Aufnahme und Verflüssigung des Dampfes beteiligen.¹⁾

Nun hat man es in der Technik aber keineswegs gerade bei denjenigen Systemen, die man auf dem Wege der Adsorption reinigen oder aus denen man Bestandteile gewinnen will, mit gesättigten Dämpfen zu tun, sondern oft sind diejenigen Bestandteile, deren Reingewinnung oder Entfernung man anstrebt, mit nur einem geringen Partialdruck an dem Gemenge beteiligt. Um solche nur in verhältnismäßig geringer Konzentration in einem Dampfgemisch vorhandenen Bestandteile daraus zu entfernen, sind wesentlich feinere Capillaren notwendig, als sie etwa zur Absonderung eines großen Teils derselben Bestandteile erforderlich wären, wenn diese in einem solchen Gemisch mit hohem Partialdruck vertreten sein würden. Diese Tatsache wird deutlich werden durch Betrachtung einer Kurvenschar, die zum Teil von VAN BEMMELEN herrührt (Diagramm Fig. 1). Dieses Diagramm läßt klar erkennen, wie wichtig die Lage des sogenannten Umschlagspunktes nach VAN BEMMELEN sowie der gesamte Kurvenverlauf für die Beurteilung der Adsorptionsfähigkeit eines Gels unter gegebenen Bedingungen sein kann. Man entnimmt dem Diagramm ohne weiteres die Tatsache, daß die Aufnahmefähigkeit der einzelnen Gele, beispielsweise für einen Wassergehalt von 4,6 g H₂O/cbm entsprechend einem Dunstdruck von 4,6 mm zunächst im statischen Versuch eine ganz verschiedene ist je nach dem

¹⁾ Bei der Aufnahme von Dämpfen durch ein Adsorbens haben wir mit mehreren Bindungsformen zu rechnen: Neben der reinen Adsorption tritt noch eine capillare Bindung und darüber hinaus eine absorptive Bindung ein, welche einer festen Lösung des Dampfes in dem Substrat des Adsorbens gleichzustellen ist. Vgl. hierzu Mc BAIN, *Z. phys. Chem.* 68 (1909), 471 und W. BACHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 100 (1917), 32.

Tabelle 1.
Wassergehalt in Molen pro Mol SiO₂.

Druck des Wasserdampfes in mm Hg (15° C)	Alter des Xero-Gels (im Gallert-zustand)	Wasseraufnahme in Molen pro Mol SiO ₂ (korrigiert f. Koord. Anfangspunkt)	Wasseraufnahme bezogen auf Gel mit höchster Sorption = 100 (abgerundet).
4,6	Gel A ₁ frisch	0,84	100
4,6	„ A ₁ 8 Monate	0,46	55
4,6	„ A ₁ 2 ¹ / ₂ Jahre	0,32	38
6,7	Gel A ₁ frisch	1,22	100
6,7	„ A ₁ 8 Monate	0,84	69
6,7	„ A ₁ 2 ¹ / ₂ Jahre	0,50	41
8,8	Gel A ₁ frisch	1,41	95
8,8	„ A ₁ 8 Monate	1,49	100
8,8	„ A ₁ 2 ¹ / ₂ Jahre	0,86	58
11	Gel A ₁ frisch	1,49	67
11	„ A ₁ 8 Monate	1,79	81
11	„ A ₁ 2 ¹ / ₂ Jahre	2,22	100
12,7 Sorptionsmax.	Gel A ₁ frisch	1,55	67
12,7	„ A ₁ 8 Monate	1,87	81
12,7	„ A ₁ 2 ¹ / ₂ Jahre	2,29	100

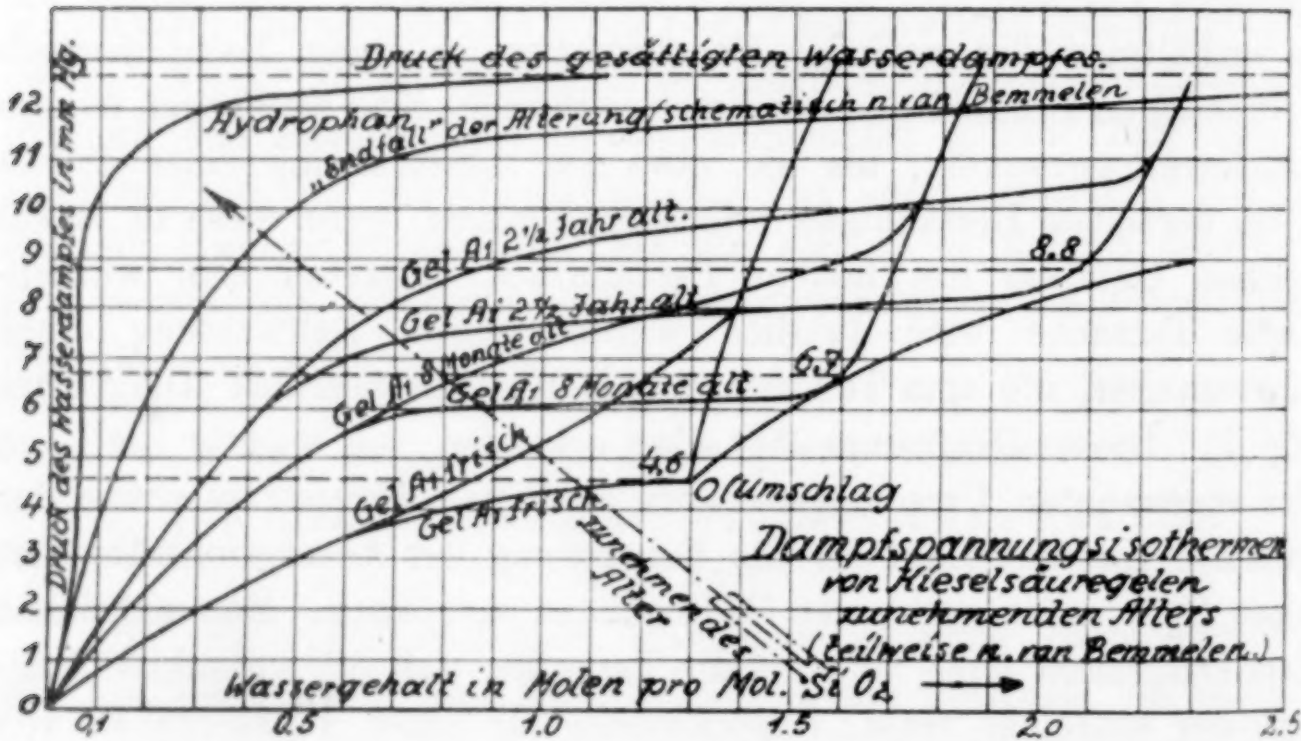


Fig. 1.

Alterungsgrad der Gele. Die oben wiedergegebene Tabelle lehrt, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn man zu anderen Dampfdrucken fortschreitet. Die in niederen Tensionsgebieten unterlegenen älteren Gele, welche sich bekanntermaßen durch größere Weitporigkeit auszeichnen, überholen bei höheren Dampfdrucken dasjenige Gel, welches sich für die Dampfaufnahme bei niederem

Partialdruck besonders eignet. W. MECKLENBURG¹⁾ macht auf die gleiche Tatsache bei der Prüfung von aktiven Kohlen (Absorptionskohlen, sogenannte *A*-Kohlen) aufmerksam. Er schreibt über die Absorption von Ätherdämpfen durch aktive Kohle: „Wichtig ist bei diesem Versuche, daß man Ätherdampf von derselben Konzentration verwendet, wie er in der Praxis vorliegt; Laboratoriumsversuche, die — etwa aus Bequemlichkeit — mit anderen Ätherdampfkonzentrationen angestellt sind, sind nicht maßgebend, denn es gilt keineswegs etwa eine allgemeine Regel, daß eine Kohle *a*, die bei dem Partialdruck *p* des Ätherdampfes besser als eine zweite Kohle *b* absorbiert, auch bei einem anderen Partialdampfdruck *p*¹ des Äthers besser als die Kohle *b* ist“.

Man ersieht aus alledem, daß man sich in der Wahl der zweckdienlichsten Porenweite eines Adsorbens nach der jeweiligen technischen Aufgabe zu richten hat, mit anderen Worten, nach den besonderen Bedingungen, unter denen der Dampf, dessen einen oder andern Bestandteil man adsorbieren will, steht. Diese Auswahl kann nur mit Sicherheit getroffen werden nach Aufnahme einer vollständigen Sorptions- und Desorptionskurve des betreffenden Adsorbens gegenüber dem zu adsorbierenden Dampf.

3. Dauer der Dampfdruckisothermenaufnahme nach den bisherigen Methoden.

Bisher erforderte bekanntlich die Aufnahme einer vollständigen Dampfdruckisotherme von Adsorbentien ungewöhnlich viel Zeit. Man denke hierbei nur an die von VAN BEMMELEN geübte Exsiccatormethode, die zur Darstellung eines ganzen Wasserzyklus des Gels der Kieselsäure Monate erforderte. Auch beim Arbeiten im Vakuum und gleichfalls unter Verwendung von tensionsbestimmenden Flüssigkeitsgemischen sind zur exakten Aufnahme des gesamten Kurvenverlaufs häufig mehrere Wochen erforderlich.

Der Grund dafür, daß die genannten Methoden so langsam laufen, liegt vor allem in der trägen Exhalation der Dämpfe aus den Flüssigkeitsgemischen, die insbesondere durch den langsamen Ausgleich der im Laufe des Versuchs in ihnen auftretenden Konzentrationsunterschiede (träge Diffusion) noch begünstigt wird.

¹⁾ Kolloidchemische Technologie (Herausgeber R. E. LIESEGANG 1927), S. 977—978.

II. Experimenteller Teil.

1. Die Versuchsanordnung.

Wie schon erwähnt, bietet die Methode, den Dampf der reinen Flüssigkeiten den Adsorbentien portionsweise zuzuführen, zeitlich erhebliche Vorteile gegenüber den geschilderten Verfahren.

Man bedient sich zur Aufnahme von Dampfspannungsisothermen nach dieser Methode zweckmäßig einer Versuchsanordnung, die in Fig. 2 dargestellt ist und, abgesehen von einigen nützlichen Abänderungen, der von GUSTAVUS verwandten gleicht.

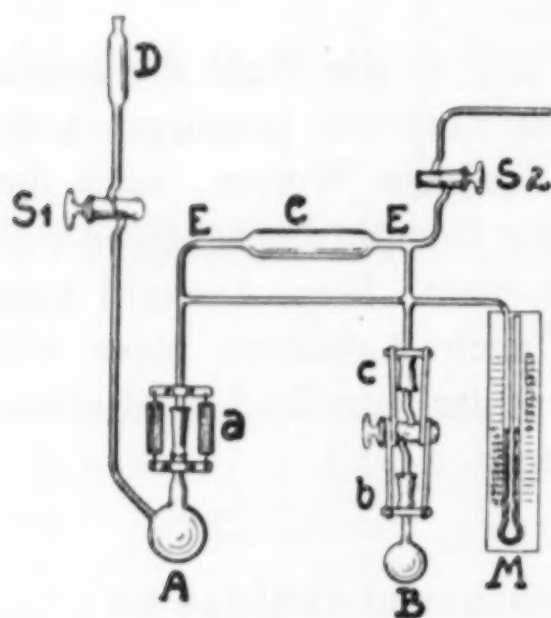


Fig. 2.

A ist ein Kolben von etwa 300 cm³ Inhalt, versehen mit dem Zulaufrohr *D* und dem Hochvakuumhahn *S*₁, der den Kolben absperrt.

Der Kolben enthält die Flüssigkeit, deren Dampf sorbiert werden soll. Von da tritt der Dampf durch den Drehhahn *a* in ein etwa 10 mm weites Glasrohr *E* ein, das in der Mitte eine pipettenartige Erweiterung *C* von etwa 150 cm³ Rauminhalt besitzt. Diese „Pipette“ dient zur portionsweisen Zuführung des Dampfes. Bei *b* und *c* befindet sich je ein Dreh-

hahnschliff, um das Adsorptionskölbchen *B* (50 cm³) abnehmen zu können. *B* enthält das zu untersuchende Adsorbens. *S* ist ebenfalls ein Hochvakuumhahn, der die Schliffe *b* und *c* miteinander verbindet. Es erschien zweckmäßig, diesen zwischen den Drehhahnschliffen *b* und *c* noch anzuordnen, um ein leichteres Öffnen und Schließen des Kolbens *B* zu ermöglichen. In Vorversuchen konnte nämlich festgestellt werden, daß der Drehhahn *b* sich nach mehrmaligem Evakuieren des Apparates festsetzte und kaum mehr zu drehen war. Durch den Hochvakuumhahn *S* kam dieser Mangel in Fortfall. An die Glasröhre *E* schließt sich ein Quecksilbermanometer an. Dieses ist in üblicher Weise mit einer Spiegelskala versehen, die in Millimeter eingeteilt und durch eine Lupe auf 0,1 mm gut ablesbar ist. Das von dem Hochvakuumhahn *S*₂ abführende Ansatzstück ist durch Vakuumschlauch mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe, die ihrerseits an eine Guerickevorpumpe angeschlossen ist, verbunden.

Die Schliffstellen bei *a*, *b* und *c* werden mit starken Gummibändern zusammengehalten. Nach einiger Übung gelang es bald, die Apparatur vollkommen luftdicht zu verschließen.

Während GUSTAVER sich damit begnügte, zur Aufnahme von Sorptionskurven lediglich das die Tierkohle enthaltende Kölbchen bei seinen Versuchen auf konstanter Temperatur zu halten¹⁾, erschien es uns zur exakten Aufnahme von Dampfspannungsisothermen doch notwendig, die gesamte Apparatur in einem eigens dafür konstruierten Thermostaten unterzubringen. Hierzu dient ein Holzkasten von 120 cm Höhe, 120 cm Breite und 60 cm Tiefe, dessen Innenwände mit Asbest ausgekleidet sind und der mit Hilfe von 8 Kohlenfadenlampen beheizt wird. Ein Relais, welches durch ein Kontaktthermometer bedient wird, reguliert die Heizung. Zur besseren Isolierung sind Doppelwände vorgesehen, deren Zwischenräume mit Torfmoos und Asbest gefüllt sind. In der Vorderwand befinden sich Glastüren, die eigens mit kleinen verschiebbaren Fensterscheiben versehen sind, um beim Herausnehmen des Adsorptionskölbchens, das ja zur Wägung kommt, keine größere Temperaturschwankung im Versuchsraum zuzulassen. Die beschriebene Adsorptionsapparatur steht auf einem durchlöcherten Holzbrett. Die von den Lampen gespendete Wärme wird durch drei übereinander angeordnete Zweiflügelrührer gleichmäßig im Thermostaten verteilt. Die später zu beschreibenden Dampfspannungsisothermen sind bei einer Temperatur von 29° aufgenommen worden. Die Schwankung betrug nur $\pm 0,2^\circ$.

2. Die Arbeitsmethodik.

Der Verlauf bei der Durchführung eines Versuchs gestaltet sich wie folgt:

Der Kolben *A* wird zunächst beispielsweise mit frisch destilliertem Wasser bis etwa zur Hälfte gefüllt und vom übrigen Apparat durch den Drehhahn *a* abgeschlossen. Man evakuiert darauf den Apparat, schließt den Hochvakuumhahn *S*, öffnet langsam *S*₂, um Luft einströmen zu lassen, nimmt den Kolben *B* bei *c* ab und bringt ihn luftleer zur Wägung (Gewicht des Kolbens evakuiert, leer, Wägung 1).

Das aktivierte Gel gibt man darauf durch einen Glastrichter sehr schnell in das Kölbchen *B* hinein und pumpt *B* wieder luftleer, schließt *S* und wägt wiederum (Gewicht des Kolbens + SiO₂ evakuiert, Wägung 2). Die Differenz der Wägung 1 und 2 ergibt das Gewicht

¹⁾ B. GUSTAVER, l. c., S. 245.

des Kieselsäuregels im Vakuum. Man evakuiert hierauf abermals, schließt S_2 und läßt durch Öffnen und Wiederschließen des Drehhahns a den Dampf portionsweise in die „Pipette“ C eintreten und liest diesen Druck am Manometer M ab. Öffnet man nunmehr B , so nimmt das Gel sehr schnell den Dampf auf. Man läßt den Dampf solange auf das Gel einwirken, bis Gleichgewicht eingetreten ist, d. h. bis der Druck einen konstanten Wert angenommen hat, der sich etwa nach Verlauf von 30–45 Minuten einstellt. Nach dem Schließen von S wird B vom Apparat genommen und die Gewichtszunahme festgestellt. So ergibt sich ein Punkt der Sorptionsisotherme.

Darauf werden weitere Portionen Dampf dem Gel zugeführt oder aber man läßt das Gel während einer gewissen Zeit gesättigten Dampf adsorbieren, wobei die Hähne a und c geöffnet bleiben. Nach Schließen des Hahnes a wartet man die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes ab. Der Kolben wird nach Schließen von S abermals zur Wägung gebracht. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis das Gel keinen Dampf mehr aufnimmt, d. h. bis der Dampfdruck über dem Gel dem Maximaldruck des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur entspricht.

Um den Desorptionsvorgang zu untersuchen, wird a geschlossen gehalten, der Apparat evakuiert, S_2 daraufhin geschlossen. Dann öffnet man den Hahn S , worauf das Gel einen Teil des Dampfes wieder abgibt. Der Druck wird, nachdem Gleichgewicht eingetreten, am Manometer abgelesen und der Kolben wieder gewogen. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis kein Dampf mehr abgegeben wird.

III. Messungsergebnisse.

Wie schon hervorgehoben, war es von besonderem Interesse, die altbekannten VAN BEMMELEN'schen Wasserzyklen des Gels der Kieselsäure mit Hilfe der beschriebenen Methode in kürzester Zeit reproduzieren zu können. Es sollte sich zeigen, daß in überraschender Weise, und zwar in etwa $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{30}$ der sonst erforderlichen Zeit, die Aufnahme solcher Wasserzyklen möglich war. Während VAN BEMMELEN 16–31 Wochen brauchte und auch bei Anwendung des Vakuums immer noch 10–12 Wochen benötigt werden, um Sorptions- und Desorptionskurven von Kieselsäuregelen aufzunehmen, gelingt dies nach der vorliegenden Methode in 1 bis 2 Tagen, ja oft auch noch in kürzerer Zeit. Und dazu ist noch die erzielte Genauigkeit eine weit größere als bei den alten Ver-

fahren, es sei denn, daß man diese letzteren über noch längere Zeit ausdehnen wollte. Man vergleiche hierzu beispielsweise den Knickpunkt der Dampfdruckisotherme des Gels nach EBLER und FELLNER, welcher nach der vorliegenden Methode sehr genau herausgearbeitet ist.

Die Tabelle 2 möge die Versuchsdauer der Isothermenaufnahme bei einigen Gelen noch besonders anzeigen.

Tabelle 2.

Versuchsdauer der Wässerung und Entwässerung von Kieselsäuregelen.

Angewandte SiO_2 -Gele	Versuchsdauer der		Versuchsdauer der Wässerung u. Entwässerung
	Wässerung	Entwässerung	
1. SiO_2 -Gel <i>S</i> (Silica-Gel-Korp.)	11 Stunden	8 Stunden	19 Stunden
2. SiO_2 -Gel <i>T</i> (schnell getrocknet)	6 „	6 „	12 „
3. SiO_2 -Gel topochemisch	10 „	7 „	17 „
4. „ „ „ „ „	14 „	10 „	24 „
5. SiO_2 -Gel <i>E</i> (EBLER u. FELLNER)	12 „	18 „	30 „

Anmerkung: Bei SiO_2 -Gel Nr. 1 und 2 stellte sich das Gleichgewicht nach je 45 Minuten, bei 3 und 4 nach je 1 Stunde, bei 5 nach je 45 Minuten ein.

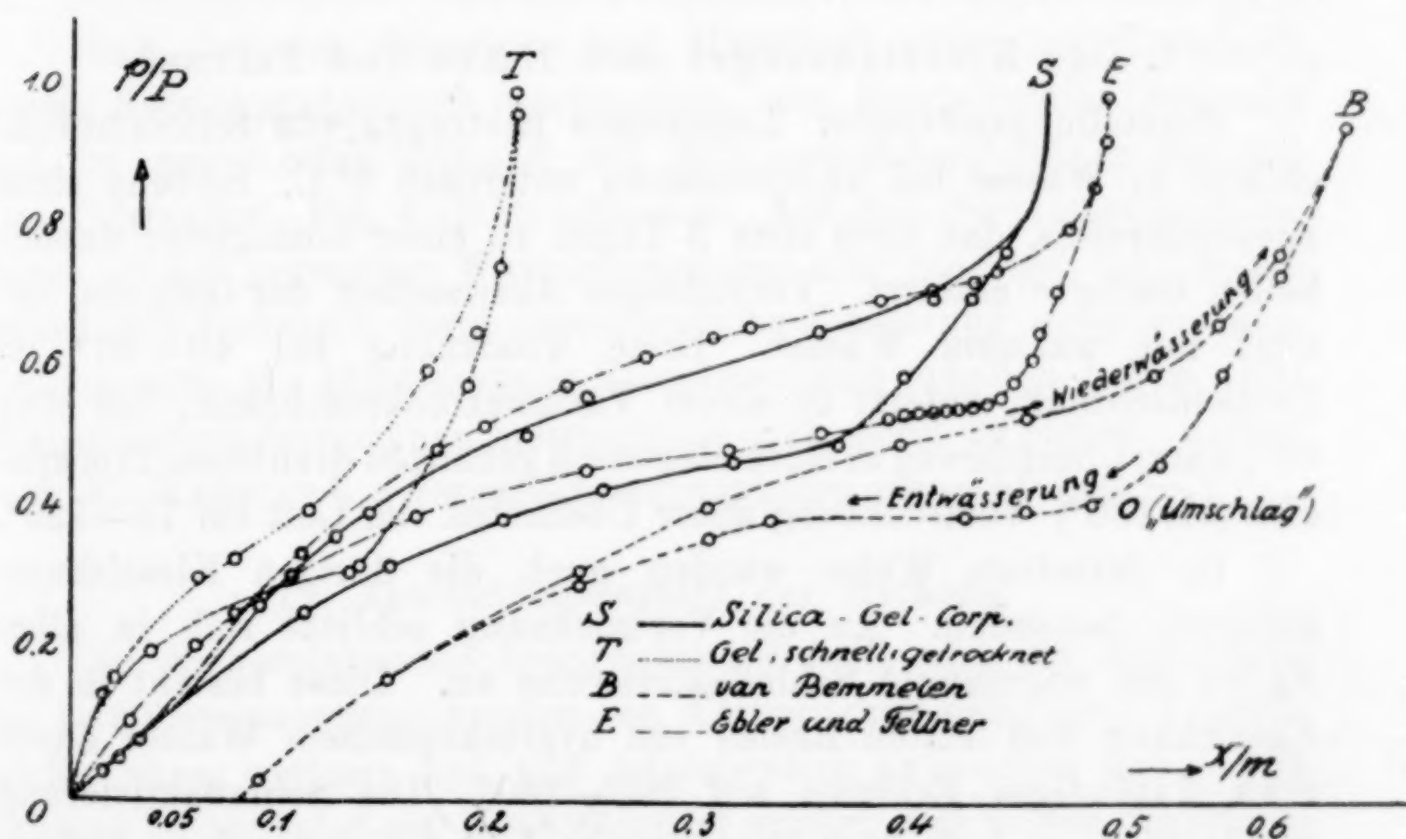


Fig. 3.

Die Messungsergebnisse sind durch Kurven veranschaulicht worden, die aufs deutlichste den ausgeprägten charakteristischen Hysteresistypus erkennen lassen, der allen VAN BEMMELEN'schen Absorptionskurven eigen ist. In einem besonderen Kurvenbild sind die nach der vorliegenden Methode aufgenommenen Wasserzyklen

mit einer typischen VAN BEMMELEN-Kurve vergleichsweise vereinigt. Als VAN BEMMELEN-Kurve wurde eine an einem frischen, im Gallert-

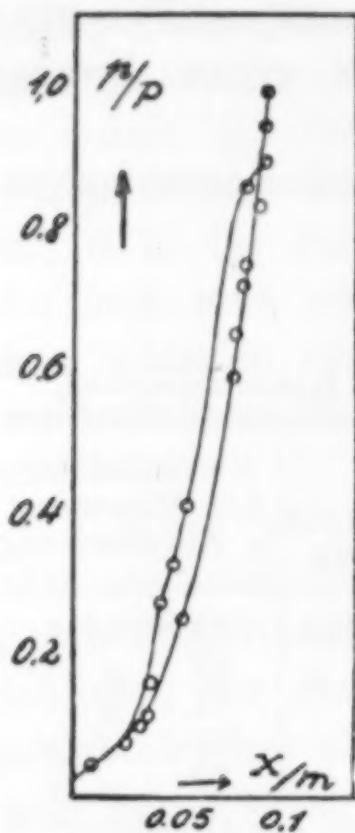


Fig. 4.

zustand nicht gealterten Gel erhaltene, herangezogen, da es sich ja bei den Gelen der vorliegenden Untersuchung ebenfalls nicht um gealterte Produkte handelt. Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit machte es erforderlich, Kieselsäuregele von möglichst verschiedenartiger Vorgeschichte einer vergleichenden Untersuchung ihres Sorptionsvermögens zu Dämpfen zu unterwerfen. Es wurde deshalb nach mehreren zum Teil technisch wichtigen Verfahren das Versuchsmaterial bereitet. Einige der erhaltenen Messungsergebnisse sollen durch die Kurvenbilder Fig. 3 u. 4 veranschaulicht werden.

Im einzelnen ist zu dem Diagramm, Fig. 3, noch kurz folgendes auszuführen.

1. Das Kieselsäuregel nach EBLER und FELLNER.

Herstellungsmethode: Langsames Eintragen von Siliciumtetrachlorid in Wasser bei Temperaturen unterhalb 5° C. Bildung eines Kieselsäuresols, das nach etwa 3 Tagen zu einer homogenen wasserhellen Gallerte erstarrt. Vorsichtiges Auswaschen der Gallerte, zuletzt mit warmem Wasser. Erste Trocknung bei 40—60° im Trockenschrank, zuletzt in einem Vakuumtrockenschrank, bei etwa 80°, dann Überführung in einen elektrisch geheizten drehbaren Trockenschrank (bis 180°). Vortrocknung unter Überleiten von Luft bei 75—120°.

In derselben Weise wurden auch die übrigen Kieselsäuregallerten behandelt. An die Vortrocknung schließt sich in allen Fällen die sogenannte Schlußaktivierung an. Diese besteht in der Entziehung des letzten Restes von hygroskopischem Wasser durch etwa 2 stündiges Erhitzen auf 200—250°. Die Schlußaktivierung wurde in einem bedeckten Porzellantiegel, der sich in einem kleinen Gasmuffelofen befand, vorgenommen. Danach brachte man den Tiegel in einen Vakuumexsiccator und ließ darin erkalten.

2. Gel der Silicagel-Korporation.

Wie die meisten Kieselsäuregel-Darstellungsweisen, benutzt auch diese die Zersetzung von Alkalisilicatlösungen mittels Säure. Es

würde hier zu weit führen, auf alle Einzelheiten der amerikanischen Methode einzugehen. Sie unterscheidet sich lediglich von der alten GRAHAM-ZSIGMONDY'schen Arbeitsweise dadurch, daß bestimmte Temperaturbereiche vorgeschrieben werden, innerhalb deren Wasserglas und Salzsäure miteinander vereinigt werden sollen, und daß weiterhin besondere Vorschriften für eine vorsichtige Trocknung des Gels gegeben sind. Die Trocknungsweise ist ähnlich der oben beim EBLER und FELLNER'schen Gel beschriebenen.

3. Kieselsäuregel T. Einfluß schneller Trocknung.

Werden Kieselsäuregallerten unvorsichtig und schnell getrocknet, so sinkt sowohl das Sorptionsmaximum wie auch der Porendurchmesser. Der Umschlagspunkt (Knickpunkt 0) der Entwässerungsisotherme liegt bei tieferen Dampfdrucken. Die vorliegende Isotherme stellt somit einen Gegensatz zu jener dar, die am EBLER und FELLNER'schen Gel aufgenommen worden ist, das, wie beschrieben, in sehr vorsichtiger Weise getrocknet wurde.

4. Kieselsäuregel, topochemisch hergestellt.

Nach der von SCHWARZ und MENNER¹⁾ gegebenen Vorschrift wurde Natriummetasilicat erschmolzen, zur Kristallisation gebracht und im gepulverten Zustand mit 80%iger Schwefelsäure zersetzt. Das Diagramm, Fig. 4, läßt erkennen, daß das Sorptionsmaximum dieses „Gels“ gegenüber Wasserdampf ein sehr niedriges ist. Schon früher will PUKALL²⁾ durch topochemische Zersetzung unter gewissen Bedingungen gut adsorbierende Kieselsäuregele erhalten haben. Für Wasserdampfadsorptionen scheinen sie sich nicht zu eignen, worauf auch H. KARPLUS³⁾ gelegentlich aufmerksam gemacht hat.

IV. Anwendungsbereich der Methode.

Die im vorstehenden beschriebene Arbeitsweise zur Ermittlung der Dampfspannungsisothermen von Körpern mit gelartigem Feinbau dürfte ohne weiteres auf alle Adsorbentien anwendbar sein. Ihre Prüfung ist zunächst am Kieselsäuregel erfolgt, weil dessen Sorptions- und Desorptionskurven (Wasserzyklen) aus den Arbeiten VAN BEMMELEN's auf das beste bekannt sind. Es wird sich Gelegenheit finden, im Zusammenhang mit besonderen Herstellungsproblemen

¹⁾ R. SCHWARZ und E. MENNER, *Ber.* 57 (1924), II, 1477.

²⁾ W. PUKALL, *Silicat-Ztschr.* 2 (1914), 65—66.

³⁾ P. A. K. 89345 IV/12i.

der Kieselsäuregele den Nutzen, welchen die vorliegende Methode wegen der durch sie möglichen Erbringung eines umfangreichen Versuchsmaterials in verhältnismäßig kurzer Zeit bietet, an einer Reihe weiterer Beispiele zu zeigen. Auch andere Adsorbentien sollen bei dieser Gelegenheit in den Kreis der Betrachtung gezogen und insbesondere noch Isothermen mit anderen Dämpfen behandelt werden.

V. Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß zur Beurteilung der Wirksamkeit von Adsorbentien, speziell von Kieselsäuregele, gegenüber Dämpfen die zumeist übliche Bestimmung des sogenannten Sorptionsmaximums als nicht ausreichend angesehen werden muß, sondern daß vielmehr die Aufnahme einer vollständigen Sorptions- und Desorptionskurve erforderlich ist, wenn man über die Eignung der einzelnen Adsorbentien, beispielsweise zu bestimmten technischen Zwecken, ein vollgültiges Urteil gewinnen will.

2. Es wird eine von BROR GUSTAVER (nach dem Vorgange von TROUTON) auf Tierkohle von MERCK angewandte Arbeitsweise, welche mit früheren Befunden an Kokosnußkohle¹⁾ übereinstimmende Ergebnisse gezeitigt hatte, auf ihre Eignung zur schnellen Aufnahme von Sorptions- und Desorptionskurven der Kieselsäuregele geprüft. Es ließen sich die zur Beurteilung dieser Adsorbentien so wichtigen vollständigen Diagramme in $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{30}$ der sonst erforderlichen Zeit mit großer Genauigkeit entwickeln. Die Kurven zeigen sämtlich den charakteristischen Hysteresistypus der VAN BEMMELEN'schen Wasserzyklen des Gels der Kieselsäure.

3. Die beschriebene Arbeitsweise zur Ermittlung der Dampfspannungsisothermen von Körpern mit gelartigem Feinbau ist ohne weiteres zur vergleichenden Prüfung insbesondere von technischen Adsorbentien deshalb allgemein anwendbar, weil sie neben genauem Arbeiten gestattet, ein umfangreiches Versuchsmaterial in verhältnismäßig kurzer Zeit zu erbringen.

¹⁾ W. BACHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 100 (1917), 32ff.

Seelze bei Hannover, Wissenschaftliches Laboratorium der E. de Haën A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1927.

Die Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck und die seiner Lösungen von der Konzentration.

Von G. TAMMANN und H. RABE.

Mit 8 Figuren im Text.

Die Viskosität der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration läßt sich als Summe zweier Glieder darstellen, von denen das eine Glied die Wirkung der Änderung des inneren Druckes auf die Viskosität des Lösungsmittels und das zweite Glied die Wirkung des gelösten Stoffes auf die Viskosität wiedergibt. Das erste Glied hat eine parabolische Abhängigkeit vom inneren Druck oder der Konzentration des gelösten Stoffes, das zweite hat bei den Lösungen von wasserfrei kristallisierenden Salzen eine lineare, die Viskosität erniedrigende Abhängigkeit, bei hydratisch kristallisierenden Salzen aber eine parabolische, die Viskosität erhöhende Abhängigkeit von der einen oder der anderen jener beiden Variablen.

Da die Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck nur bis 600 Atmosphären von WARBURG und SACHS¹⁾ und von COHEN²⁾ gemessen war, so mußte den früheren Rechnungen die Kurve des Druckeinflusses auf die Ionenreibung einer $\frac{1}{10}$ normalen Natrium-Chloridlösung zugrundegelegt werden, die bis 4000 Atmosphären bestimmt war und bis 600 Atmosphären mit der Druckabhängigkeit der inneren Reibung des Wassers nach COHEN gut übereinstimmte. Nun ist von T. W. BRIDGMAN³⁾ die Viskosität des Wassers bei mehreren Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck bis zu 12 000 kg/cm² bestimmt worden, wodurch eine neue Basis für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität wäßriger Lösungen geschaffen ist. BRIDGMAN ließ im Wasser, eingeschlossen in einem Stahlzylinder einen zweiten Zylinder, der den Außenzylinder fast ausfüllte, immer ein und dieselbe Höhe herabfallen und bestimmte die Fallzeit bei verschiedenen Drucken. Diese Fallzeiten verhalten sich wie die Viskositäten des Wassers bei verschiedenen Drucken.

¹⁾ WARBURG und SACHS, *Wied. Ann.* 22 (1884), 518.

²⁾ R. COHEN, *Wied. Ann.* 45 (1892), 666.

³⁾ BRIDGMAN, *Proc. of the Amer. Acad.* 61 (1926), 57.

Tabelle 1.

kg/cm ²	1	500	1000	1500	2000	3000	4000
0°	1,000	0,938	0,921	0,932	0,957	1,024	1,111
10,3°	1,000	0,969	0,954	0,936	0,968	1,015	1,081
30°	1,000	1,025	1,053	1,086	1,127	1,227	1,348
75°	1,000	1,036	1,076	1,138	1,162	1,252	1,360

In Tabelle 1 sind die von BRIDGMAN bei verschiedenen Drucken gemessenen Viskositäten dividiert durch die Viskosität des Wassers bei 1 kg/cm² angegeben. Diese Tabelle gilt auch innerhalb der Fehlergrenzen für Atmosphären.

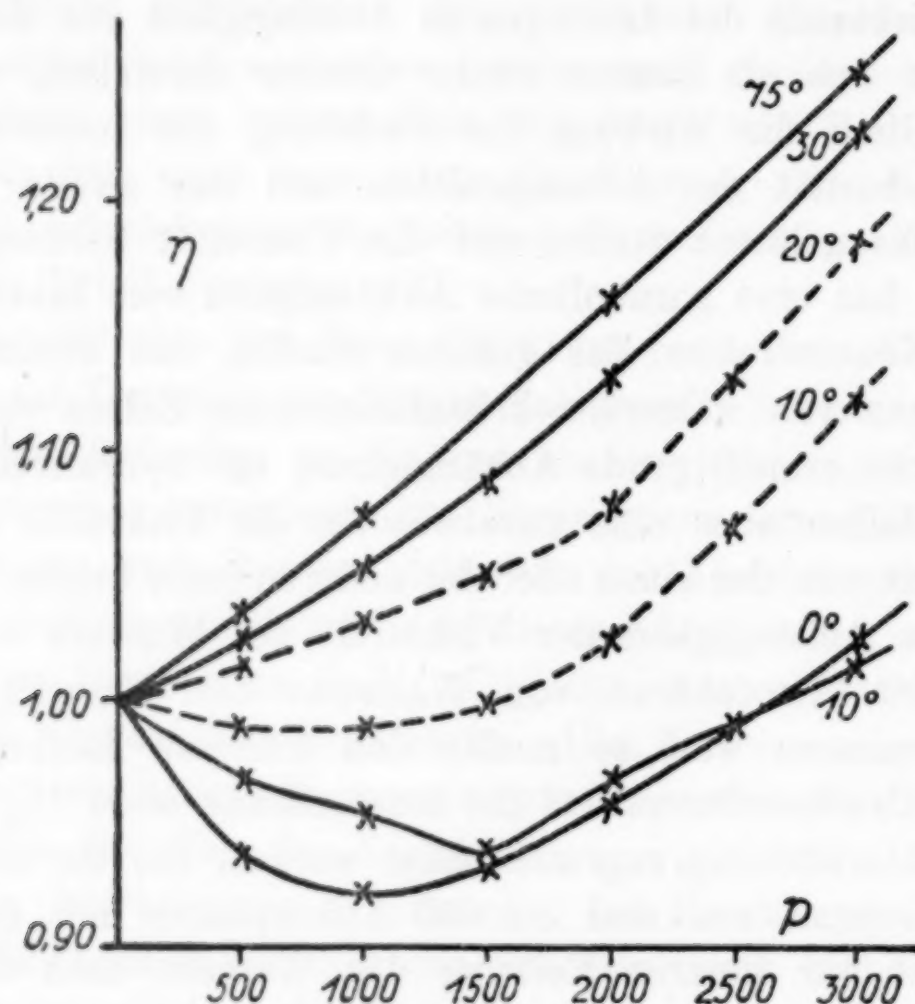


Fig. 1.

In der Fig. 1 sind die Isothermen der relativen Viskositäten des Wassers in Abhängigkeit vom Druck nach BRIDGMAN für die Versuchstemperaturen 0, 10,3, 30 und 75° gezeichnet. Man sieht, daß die Kurve für 10,3° sowohl ihrer Form, als ihrer Lage nach in das affine Kurvenbündel nicht hineinpaßt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß den Messungen bei 10,3° ein Fehler unterlaufen ist. Die gestrichelte Kurve für 10° wurde errechnet unter der Annahme, daß die Differenz $\eta_{\text{Lösung}} - \eta_{\text{Wasser}}$ linear vom äußeren bzw. inneren Druck abhängt. Die Kurve für 20° ist dann interpoliert, da man ja über drei Punkte, nämlich die bei 0, 10 und 30°

verfügt. Vergleicht man die von BRIDGMAN gefundenen mit den von COHEN bestimmten Kurven, so findet man bei 0° eine gute Übereinstimmung bis zu den von COHEN gemessenen Drucken, während die Isotherme COHEN's für 23° nur wenig höher liegt als die für 10° nach BRIDGMAN.

Die Viskositäten der Lösungen von KJ, KBr, KNO₃, KCl, NH₄NO₃ und NH₄Cl wurden bei 0, 10, 30 und 75° für die Konzentrationen 1, 2, 3, 4 und 5 Mol auf 1000 g Wasser bestimmt. Die Ausflußzeiten wurden mit Hilfe eines OSTWALD'schen Viskosimeters gemessen. Die Viskosität ergibt sich aus der Formel $\eta = \eta_0 \cdot \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$, in der η_0 die Viskosität, s_0 das spezifische Gewicht, t_0 die Ausflußzeit des Wassers, η , s und t die entsprechenden Daten der Lösung angeben. Die größten Abweichungen der Ausflußzeiten ein und derselben Lösung unter denselben Bedingungen betrugen höchstens 0,1%. Die Temperatur brauchte nur auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten zu werden. Die Dichten der Lösungen für 0, 10, 30 und 75° wurden aus der Dichte bei 19,5° aus den in den physikalisch-chemischen Tabellen für 19,5° angegebenen Dichten unter Berücksichtigung der Volumenänderung der Lösung beim Erwärmen berechnet. Für 10 und 30° wurden außerdem noch Kontrollbestimmungen in einem Pyknometer von 50 ccm Inhalt ausgeführt. Die größten Abweichungen der Dichten betragen zwei Einheiten in der vierten Dezimale.

Die Viskositäten von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

<i>g</i> -Salz auf 100 g Wasser	Mol auf 1000 g H ₂ O	$\eta \cdot 10^{-3}$			
		0°	10°	30°	75°
KJ • (166,02).					
16,602	1	15,401	12,088	7,671	3,945
33,204	2	14,171	11,061	7,558	4,089
49,806	3	13,549	10,756	7,584	4,273
66,408	4	13,047	10,904	7,749	4,499
83,010	5	13,430	10,995	7,995	4,736
KBr • (119,02).					
11,902	1	15,784	12,058	7,876	4,007
23,804	2	14,881	11,793	7,864	4,190
35,706	3	14,557	11,465	8,017	4,426
47,608	4	14,357	11,652	8,157	4,642
59,510	5		12,024	8,468	4,773
KNO ₃ • (101,11).					
10,111	1	16,236	12,167	7,925	4,015
20,222	2		12,121	8,114	4,242
30,333	3			8,462	4,492
40,444	4			8,851	4,746
50,555	5				5,022

<i>g</i> - Salz auf 100 g Wasser	Mol auf 1000 g H ₂ O	$\eta \cdot 10^{-3}$			
		0°	10°	30°	75°
KCl • (74,56).					
7,456	1	16,553	12,588	8,061	4,041
14,912	2	16,099	12,392	8,229	4,273
22,368	3	15,699	12,430	8,374	4,476
29,824	4		12,674	8,706	4,754
37,280	5				5,011
NH ₄ NO ₃ • (80,05).					
8,005	1	16,208	12,195	7,879	3,960
16,010	2	15,398	11,693	7,872	4,076
24,015	3	15,010	11,682	7,894	4,240
32,020	4	14,433	11,792	8,032	4,398
40,025	5	15,022	11,942	8,281	4,564
NH ₄ Cl • (53,5).					
5,35	1	16,789	12,554	8,067	3,988
10,70	2	16,013	12,258	8,094	4,149
16,05	3	15,516	12,029	8,116	4,280
21,40	4	15,119	12,022	8,274	4,455
26,75	5	14,985	12,093	8,399	4,542

Setzt man die Viskosität des Wassers bei der betreffenden Temperatur gleich 1, so erhält man die relativen Viskositäten der folgenden Tabelle, in der außerdem noch die Differenzen der Binnendrucke der Lösungen und des Lösungsmittels ΔK , interpoliert aus den Koinzidenzdrucken der Isobaren der Lösungen, mit denen des Wassers unter dem Druck $p = \Delta K^1$), enthalten sind.

K J.						
ΔK	1	715	1480	2216	2963	3720
0°	1,000	0,8571	0,7886	0,7540	0,7261	0,7474
10°	1,000	0,9291	0,8502	0,8267	0,8381	0,8451
30°	1,000	0,9591	0,9450	0,9483	0,9688	0,9996
75°	1,000	1,0364	1,0745	1,1226	1,1822	1,2443
KBr.						
ΔK	1	627	1248	1880	2508	3130
0°	1,000	0,8784	0,8259	0,8101	0,7989	
10°	1,000	0,9268	0,9064	0,8812	0,8956	0,9242
30°	1,000	0,9847	0,9832	1,0023	1,0199	1,0587
75°	1,000	1,0528	1,1008	1,1629	1,2196	1,2540
KNO ₃ .						
ΔK	1	796	1561	2333	3096	3780
0°	1,000	0,9035				
10°	1,000	0,9352	0,9317			
30°	1,000	0,9909	1,0145	1,0580	1,1066	
75°	1,000	1,0549	1,1145	1,1802	1,2470	1,3195

¹⁾ Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. G. TAMMANN, Hamburg 1907. S. 70–82.

KCl.						
ΔK	1	420	755	1078	1280	1475
0°	1,000	0,9200	0,8959	0,8737		
10°	1,000	0,9676	0,9525	0,9554	0,9742	
30°	1,000	1,0078	1,0288	1,0470	1,0885	
75°	7,000	1,0617	1,1227	1,1760	1,2490	1,3140
NH ₄ NO ₃ .						
ΔK	1	575	1027	1380	1629	1835
0°	1,000	0,9019	0,8568	0,8353	0,8032	0,8360
10°	1,000	0,9373	0,8989	0,8979	0,9063	0,9179
30°	1,000	0,9852	0,9843	0,9870	1,0040	1,0350
75°	1,000	1,0400	1,0710	1,1140	1,1556	1,1990
NH ₄ Cl.						
ΔK	1	480	620	772	920	1075
0°	1,000	0,9343	0,8910	0,8634	0,8413	0,8339
10°	1,000	0,9649	0,9422	0,9246	0,9240	0,9295
30°	1,000	1,0080	1,0120	1,0148	1,0340	1,0503
75°	1,000	1,0470	1,0900	1,1240	1,1650	1,1930

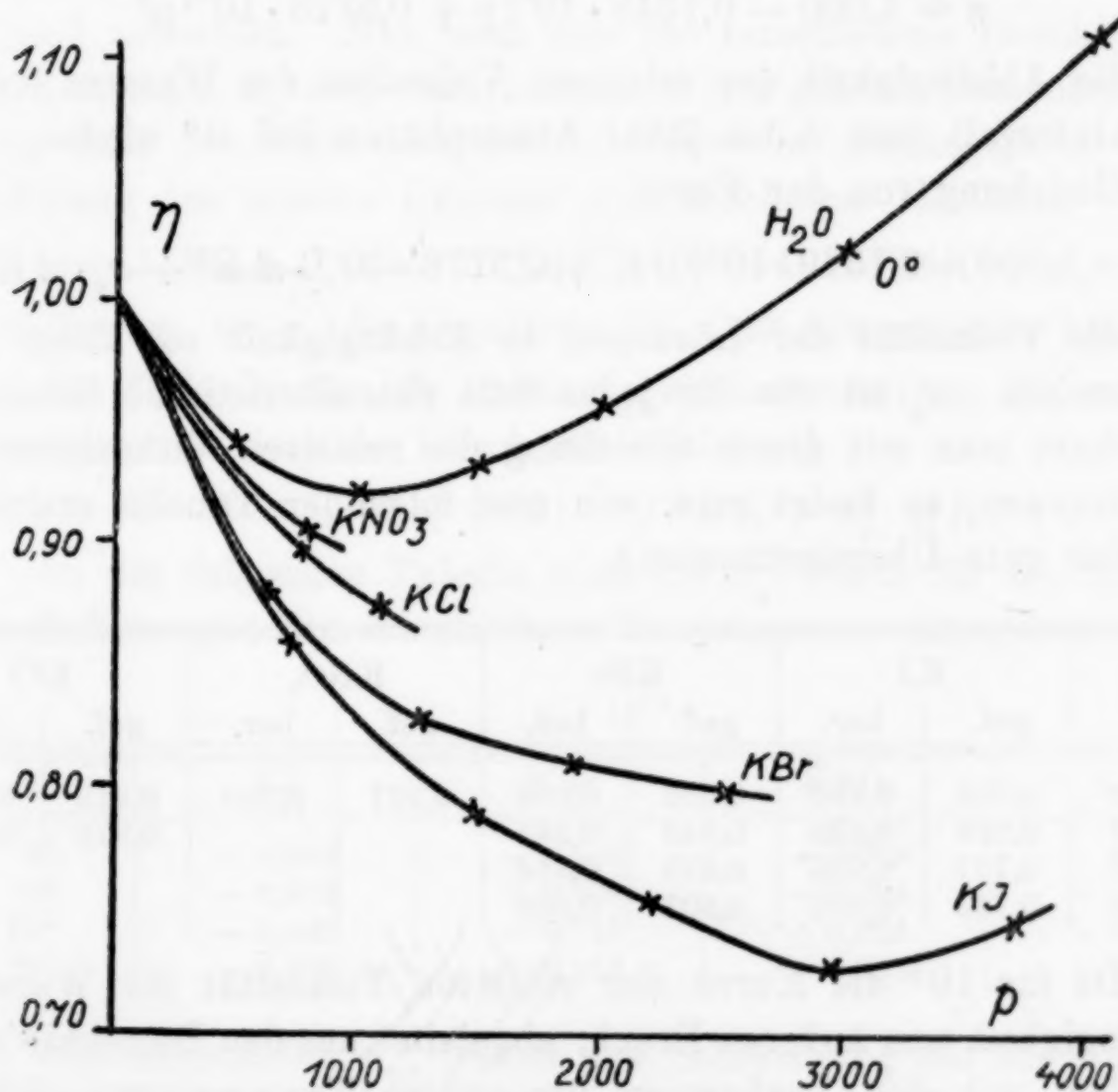


Fig. 2.

In Fig. 2 ist die Kurve der relativen Viskosität des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck für 0° wiedergegeben. Außerdem sind die Kurven der relativen Viskositäten der Lösungen von vier

Kaliumsalzen in Abhängigkeit von ihren ΔK -Werten dargestellt. Würde der Salzzusatz zum Wasser nur wirken durch eine Änderung des inneren Drucks, so sollten die Viskositätsisothermen des Wassers und die seiner Lösungen miteinander zusammenfallen. Die Salze wirken aber außer der Erhöhung des inneren Druckes im Wasser noch in spezifischer Weise auf die Viskosität der Lösung ein und zwar ist bei 0° die Salzwirkung eine lineare und eine die Viskosität der Lösungen der Kalisalze erniedrigende. Stellt man die Differenzen der Lösungskurve und der Wasserkurve in Abhängigkeit vom Druck dar, so findet man für die Kaliumsalze gerade Linien, welche vom Druck $p = 0$ ausstrahlen. Die Viskosität einer Kaliumsalzlösung läßt sich also darstellen durch eine Gleichung, welche die Abhängigkeit der relativen Viskosität des Wassers vom Druck angibt, plus einem linearen negativen Gliede, welches seine Werte mit der Natur des Kaliumsalzes ändert. Die Gleichung

$$\eta = 1,000 - 0,1349 \cdot 10^{-3} p + 0,5778 \cdot 10^{-7} p^2$$

gibt die Abhängigkeit der relativen Viskosität des Wassers für das Druckintervall von 0 bis 2000 Atmosphären bei 0° wieder. Und eine Gleichung von der Form]

$$\eta = 1,000 - 0,1349 \cdot 10^{-3} \Delta K + 0,5778 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta K^2 + \sigma_\eta \cdot \Delta K \quad (1)$$

gibt die Viskosität der Lösungen in Abhängigkeit von ihren ΔK -Werten an. σ_η ist die für jedes Salz charakteristische Konstante. Berechnet man mit dieser Gleichung die relativen Viskositäten der Salzlösungen, so findet man, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, eine gute Übereinstimmung.

ΔK	KJ		KBr		KNO ₃		KCl	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
500	0,893	0,899	0,903	0,909	0,927	0,930	0,915	0,919
1000	0,826	0,828	0,843	0,841			0,878	0,875
1500	0,787	0,786	0,818	0,816				
2000	0,762	0,759	0,807	0,806				

Da für 10° die Kurve der relativen Viskosität für Wasser in Abhängigkeit vom äußeren Druck, abgeleitet aus den BRIDGMAN'schen Angaben mit den Isothermen für andere Temperaturen nicht zu vereinbaren ist, so wurde zu ihrer Interpolation in folgender Weise verfahren. Stellt man für ein und denselben Druck die $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur dar, wozu man über drei Punkte bei 0 , 30 , und 75° verfügt, so kann man die betreffen-

den $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ -Werte für 10° interpolieren. Addiert man diese Werte zu den Ordinaten der Kurven für die Lösungen der vier Kaliumsalze bei 10° , so müßten ihre Summen auf ein und dieselbe Kurve fallen, welche die relative Viskosität des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck bei 10° angibt. Verfährt man in dieser Weise, so fallen die aus den Kurven der vier Kaliumsalze berechneten relativen Viskositätswerte in der Tat auf ein und dieselbe Kurve, die dementsprechend als die Kurve der relativen Viskosität des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck anzusprechen ist. Für diese Kurve gilt die Gleichung

$$\eta = 1,000 - 0,3763 \cdot 10^{-4} p + 0,2430 \cdot 10^{-7} p^2.$$

Die Differenzen $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ ändern sich für die Lösungen der Kaliumsalze bei 30° mit dem Druck für 1 bis 1000 Atmosphären auf einer Geraden, für 1000 bis 2500 Atmosphären auf einer anderen Geraden, welche die erste unter einem ziemlich kleinen Winkel schneidet. Man muß also für verschiedene Druckintervalle der Konstante σ_η zwei verschiedene Werte geben. Dementsprechend kann man die Viskosität der Lösungen in Abhängigkeit von der Änderung des inneren Druckes ΔK durch die Gleichung

$$\eta = 1,000 + 0,4191 \cdot 10^{-4} \Delta K + 0,1054 \cdot 10^{-7} \Delta K^2 + \sigma_\eta \cdot \Delta K$$

wiedergeben, wo σ_η die Konstante bis 1000 Atmosphären bezeichnet.

Bei 75° gilt für die Abhängigkeit der relativen Viskosität der Lösungen vom inneren Druck die Gleichung

$$\eta = 1,000 + 0,827 \cdot 10^{-4} \Delta K + \sigma_\eta \cdot \Delta K.$$

In der folgenden Tabelle sind die σ_η -Werte für die Lösungen der Kaliumsalze für verschiedene Temperaturen angegeben.

$\sigma_\eta \cdot 10^{-4}$.

t	KJ	KBr	KNO ₃	KCl
0°	- 0,948	- 0,747	- 0,216	- 0,476
10°	- 0,969	- 0,806	- 0,594	- 0,500
30°	- 1,085	- 0,713	- 0,623	- 0 280
75°	- 0,274	+ 0,113	- 0,082	+ 0,718

Die Konstanten σ_η , welche die Salzwirkung auf die Viskosität charakterisieren, haben bei 0° sämtlich negative Werte. Das Salz selbst verkleinert also die Viskosität der Lösung und zwar proportional seiner Konzentration. Bei 75° wird die Salzwirkung des KBr und KCl positiv. In den Figg. 3, 4 und 5 sind die Viskositäten des Wassers in Abhängigkeit vom äußeren Druck und die

der Lösungen in Abhängigkeit vom inneren Druck bei 10, 30 und 75° wiedergegeben.

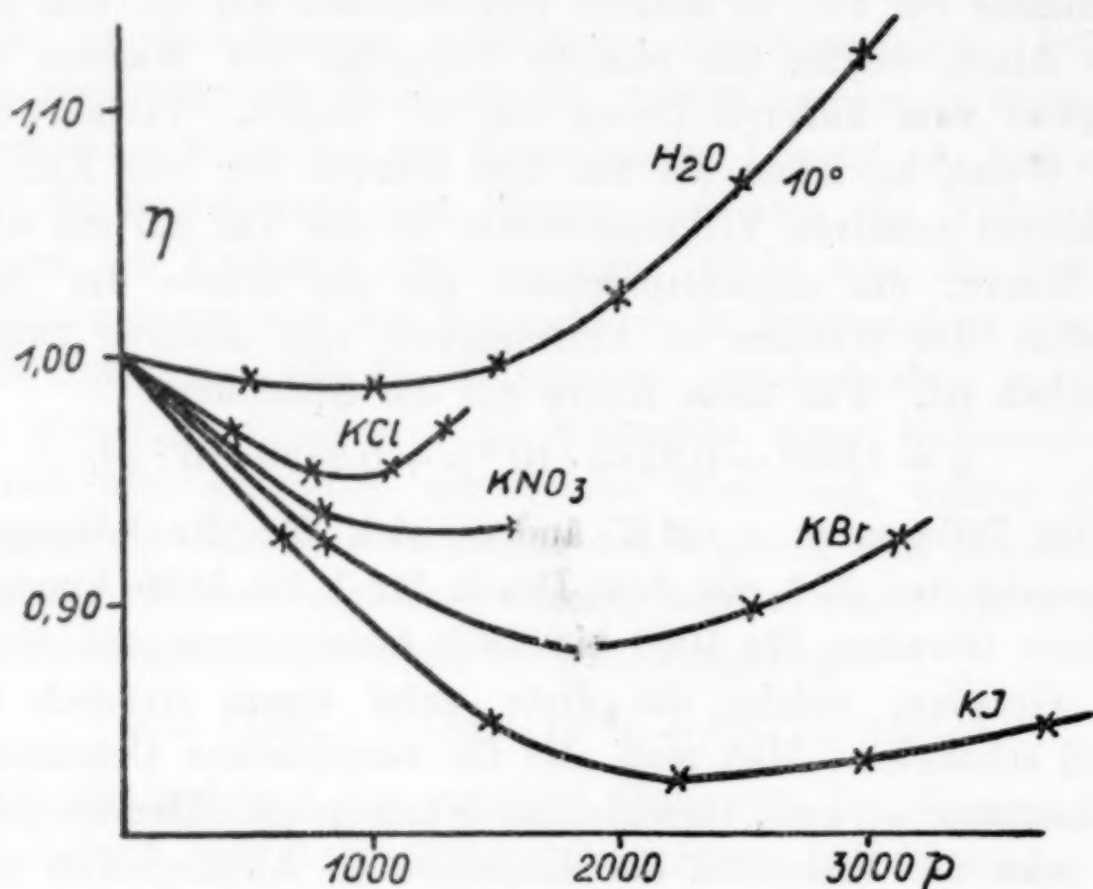


Fig. 3.

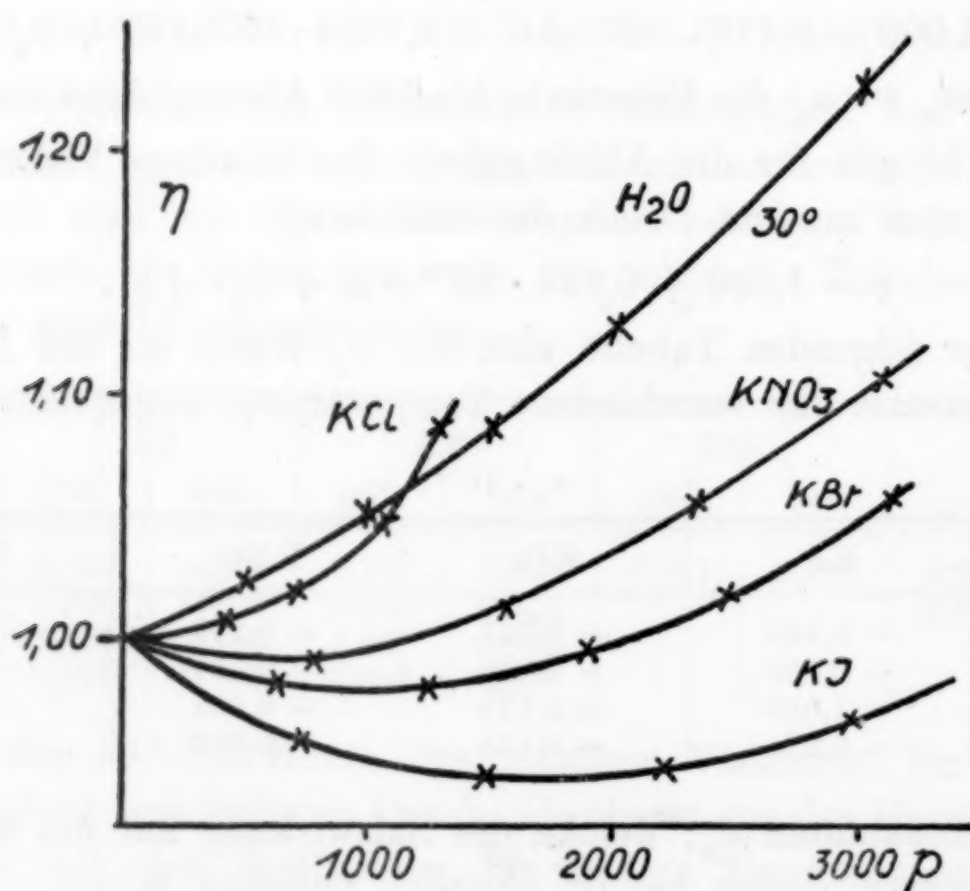


Fig. 4.

Es war überraschend, daß die Viskosität der Lösungen der untersuchten Ammoniumsalze sich der Regel, die für die Kaliumsalze gilt, nicht fügen. Das Glied $\sigma_\eta \cdot \Delta K$, welches für die Kalium-

salze eine lineare Abhängigkeit von ΔK zeigt, geht bei 0° für die Lösungen der beiden Ammoniumsalze mit wachsender Konzentration anfangs beschleunigt und dann erst linear zu negativen Werten; bei 30° geht es zuerst linear zu negativen Werten und erreicht dann ein Maximum. Bei 75° geht beim NH_4NO_3 das Glied $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ anfangs langsam linear zu negativen Werten und bei etwa 1100 Atmosphären steigt es schnell zu positiven Werten an. Beim NH_4Cl hat es auch bei kleinen Konzentrationen positive Werte, die mit wachsender Konzentration sich schnell vergrößern.

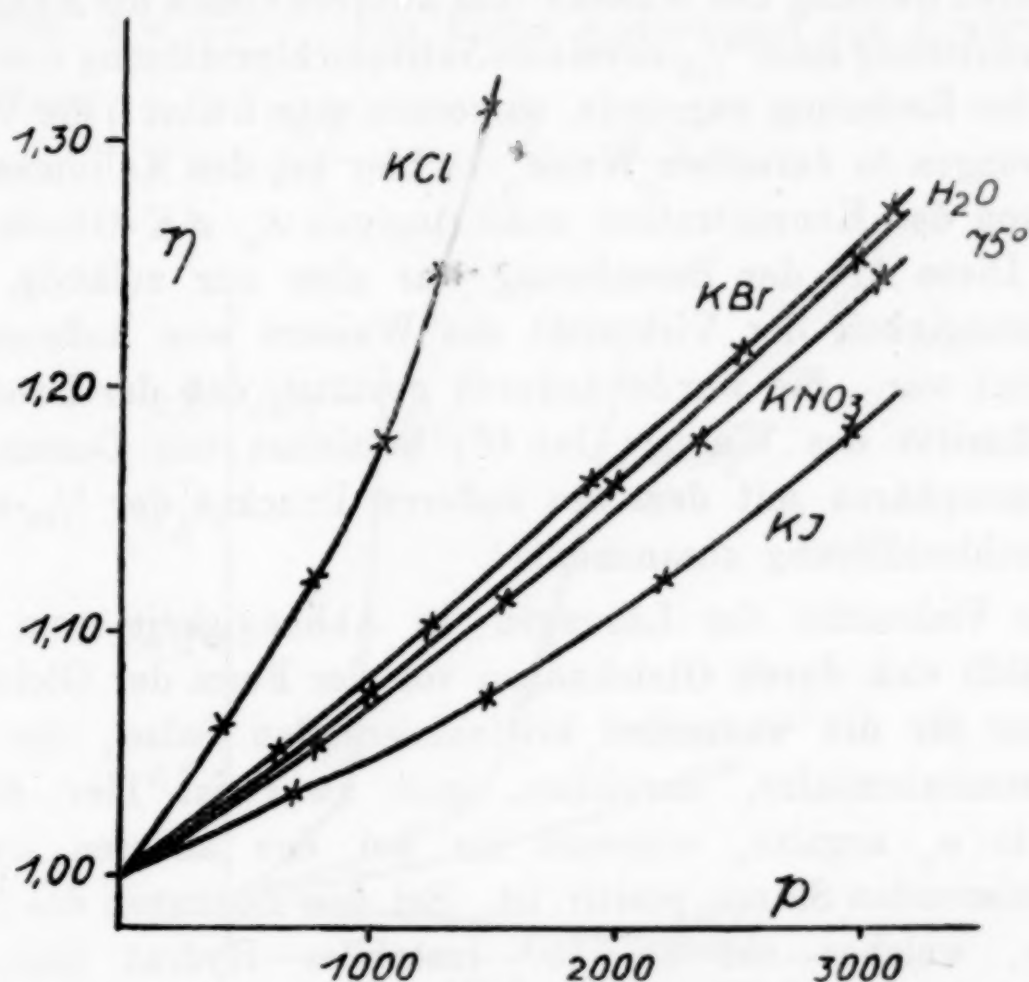


Fig. 5.

Berechnet man nach A. SPRUNG¹⁾ die Viskositäten für NaCl , CaCl_2 und LiCl bei 10° , so ergeben sich folgende relative, auf Wasser gleich 1 bezogene Viskositäten. Außerdem sind noch die

10° .

NaCl	1,000	1,126	1,295	1,753
ΔK	1,00	850	1495	2450
CaCl_2	1,000	1,205	3,733	9,169
ΔK	1,00	850	1820	2440
LiCl	1,000	1,315	1,660	3,139
ΔK	1,00	425	512	630

¹⁾ A. SPRUNG, *Pogg. Ann.* 159 (1876), 1.

Koinzidenzdrucke der Volumenisobaren der Lösungen für den äußeren Druck $p = 1$ mit den Volumenisobaren des Wassers für $p = \Delta K$ angegeben. Durch alle drei Salze wird die Viskosität des Wassers, nicht wie bei den Kalium- und Ammoniumsalzen erniedrigt, sondern erhöht. Bildet man auch hier die Differenzen $\eta_{\text{Lösung}} - \eta_{\text{Wasser}}$ bei gleichen Werten so läßt sich die Salzwirkung $\sigma_{\eta} \cdot \Delta K$ auch bei niederen Temperaturen nicht durch eine lineare Beziehung in Abhängigkeit vom inneren Druck wiedergeben, wie bei den Kalium- und Ammoniumsalzen, sondern nur durch eine parabolische Gleichung. Legt man statt der Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers vom äußeren Druck die Abhängigkeit der Ionenreibung einer $1/10$ -normalen Natriumchloridlösung vom äußeren Druck der Rechnung zugrunde, so konnte man früher¹⁾ die Viskosität der Lösungen in derselben Weise wie hier bei den Kaliumsalzen mit einem von der Konzentration unabhängigen $\sigma_{\eta} \cdot \Delta K$ -Glide wiedergeben. Diese Art der Berechnung war aber nur zulässig, solange die Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom äußeren Druck unbekannt war. Sie wurde dadurch gestützt, daß der Druckeinfluß der Viskosität des Wassers bei 0° , bestimmt von COHEN, bis zu 600 Atmosphären mit dem des äußeren Druckes der $1/10$ -normalen Natriumchloridlösung zusammenfiel.

Die Viskosität der Lösungen in Abhängigkeit vom inneren Druck läßt sich durch Gleichungen von der Form der Gleichung (1), S. 78 nur für die wasserfrei kristallisierenden Salze, die Kalium- und Ammoniumsalze, darstellen, und zwar ist hier die Salzkonstante σ_{η} negativ, während sie bei den anderen hydratisch kristallisierenden Salzen positiv ist. Bei den Lösungen des Natriumchlorids, welches ein bei 10° instabiles Hydrat (das Hydrat $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt bei $+0,15^{\circ}$) bildet, findet sich der Übergang zwischen den wasserfrei und hydratisch kristallisierten Salzen. Das Glied $\sigma_{\eta} \cdot \Delta K$ hat positive Werte und wächst schneller als linear an. Diese Abweichung kann auf eine schwache Hydratation des Natriumchlorids in seinen Lösungen zurückgeführt werden. Bei den Salzen, deren Hydrate beständiger sind, also den Lösungen von CaCl_2 und LiCl ist die Abweichung des Gliedes $\sigma_{\eta} \cdot \Delta K$ vom linearen Verlauf noch sehr viel größer als bei den Lösungen des Natriumchlorids. In Fig. 6 sind die Differenzen $\Delta \eta = \sigma_{\eta} \cdot \Delta K$ für Kaliumjodid, Natriumchlorid, Calciumchlorid und Lithiumchlorid zusammengestellt. Mit zunehmender Konzentration des hydratischen Salzes wächst das

¹⁾ G. TAMMANN und H. DIEKMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1925), 129.

Salzglied $\sigma_\eta \cdot \Delta K$ wegen Zunahme der großen hydratisierten Moleküle ganz außerordentlich an, während es bei den nichthydratischen Salzen abnimmt.

Das Leitvermögen λ ist proportional der Anzahl der Ionen im Liter ($n_v \cdot \alpha$) und der Summe der Geschwindigkeiten des Anions und Kations $l_A + l_K$. Dieser Faktor ist umgekehrt proportional der Ionenreibung ($1/\eta_i$). Wenn der Dissoziationsgrad α wie bei starken Elektrolyten sich mit dem Druck nicht ändert, so ändert sich die Konzentration der Ionen umgekehrt proportional dem Volumen.

Es gilt also: $\lambda = \frac{n_v}{v \cdot \eta_i}$. Für kleine Änderungen von λ würde also die Gleichung

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = - \frac{\Delta v}{v} - \frac{\Delta \eta_i}{\eta_i}$$

gelten.

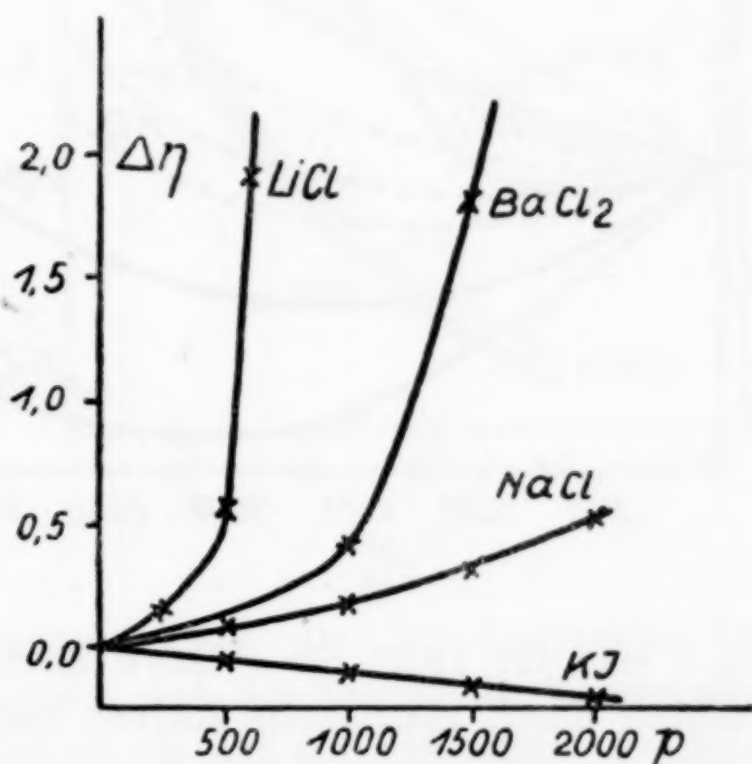


Fig. 6.

Von FR. KÖRBER¹⁾ sind für eine Reihe von Lösungen die Werte $R_p/R_{p=1}$ für Drucke bis zu 3000 kg/cm² angegeben. Da es sich hier um größere Differenzen handelt, so gilt die Gleichung

$$\frac{\Delta R}{R_{p=1}} = \frac{\Delta v}{v_{p=1}} + \frac{\Delta \eta_i}{\eta_{ip=1}} + \frac{\Delta \eta_i \cdot \Delta v}{\eta_{ip=1} \cdot v_{p=1}}$$

und hieraus folgt:

$$\frac{\Delta \eta_i}{\eta_{ip=1}} = \frac{\frac{\Delta R}{R_{p=1}} - \frac{\Delta v}{v_{p=1}}}{1 + \frac{\Delta v}{v_{p=1}}}$$

¹⁾ FR. KÖRBER, Z. phys. Chem. 67 (1909), 212.

Berechnet man nach dieser Gleichung für $19,2^\circ$ den relativen Einfluß des Druckes auf die Ionenreibung, so erhält man für die drei Kaliumsalze folgende Werte:

kg/cm ²	1	500	1000	1500	2000	3000
KCl	1,000	0,9829	0,9751	0,9758	0,9830	1,0065
KBr	1,000	0,9887	0,9850	0,9914	1,0033	1,0347
KJ	1,000	0,9961	1,0012	1,0148	1,0326	1,0742

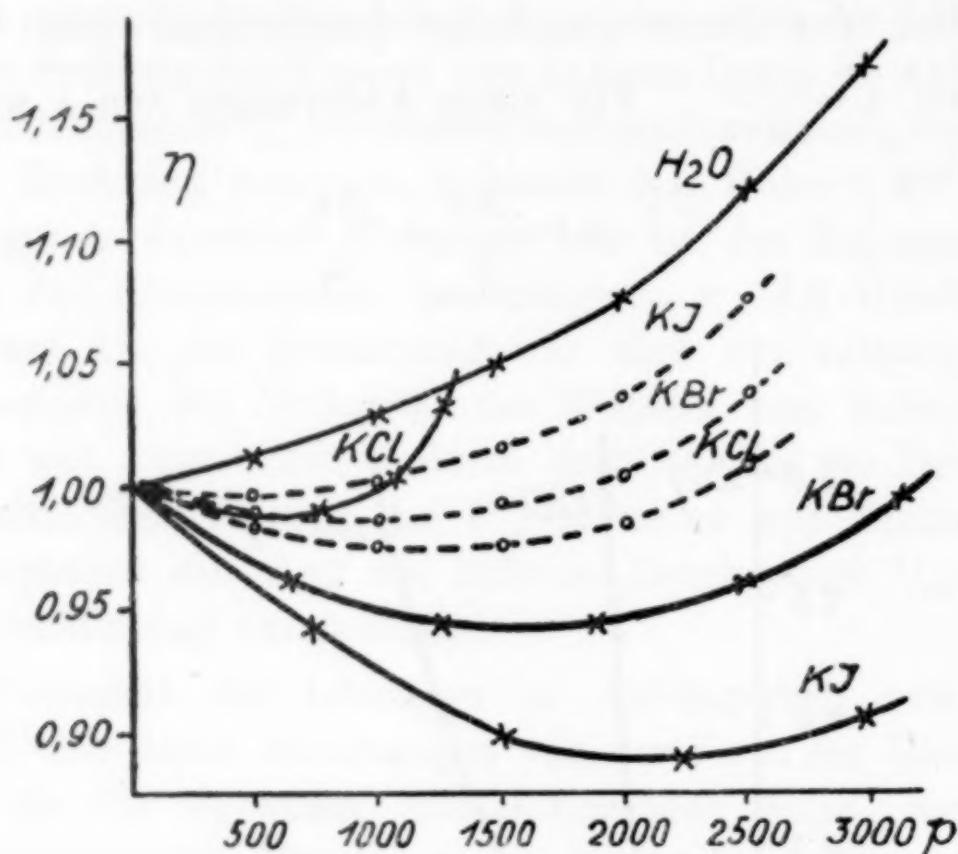


Fig. 7.

In der Fig. 7 sind für $19,2^\circ$ der relative Einfluß des Druckes auf die Ionenreibung durch gestrichelte Kurven und die Abhängigkeit der Viskosität der Lösungen vom inneren Druck durch ausgezogene Kurven nebst der Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom äußeren Druck wiedergegeben. Man sieht, daß der Einfluß des Druckes auf die Ionenreibung sich durch eine ganz ähnliche Gleichung wie die Abhängigkeit der Viskosität vom inneren Druck darstellen läßt. Doch ist das Glied σ_η für die Ionenreibung in Abhängigkeit vom äußeren Druck ein anderes als für die Abhängigkeit der Viskosität vom inneren Druck, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	$\sigma_\eta \cdot 10^{-4}$		
	KJ	KBr	KCl
Innere Reibung . . .	- 1,010	- 0,785	- 0,460
Ionenreibung	- 0,256	- 0,406	- 0,514

Auch betreffs der Abhängigkeit der Ionenreibung von der Temperatur und der der Viskosität der Salzlösungen besteht keine Identität, sondern nur eine Ähnlichkeit. In Fig. 8 sind für einnormale Lösungen die Abhängigkeit der Viskosität der Kaliumsalze

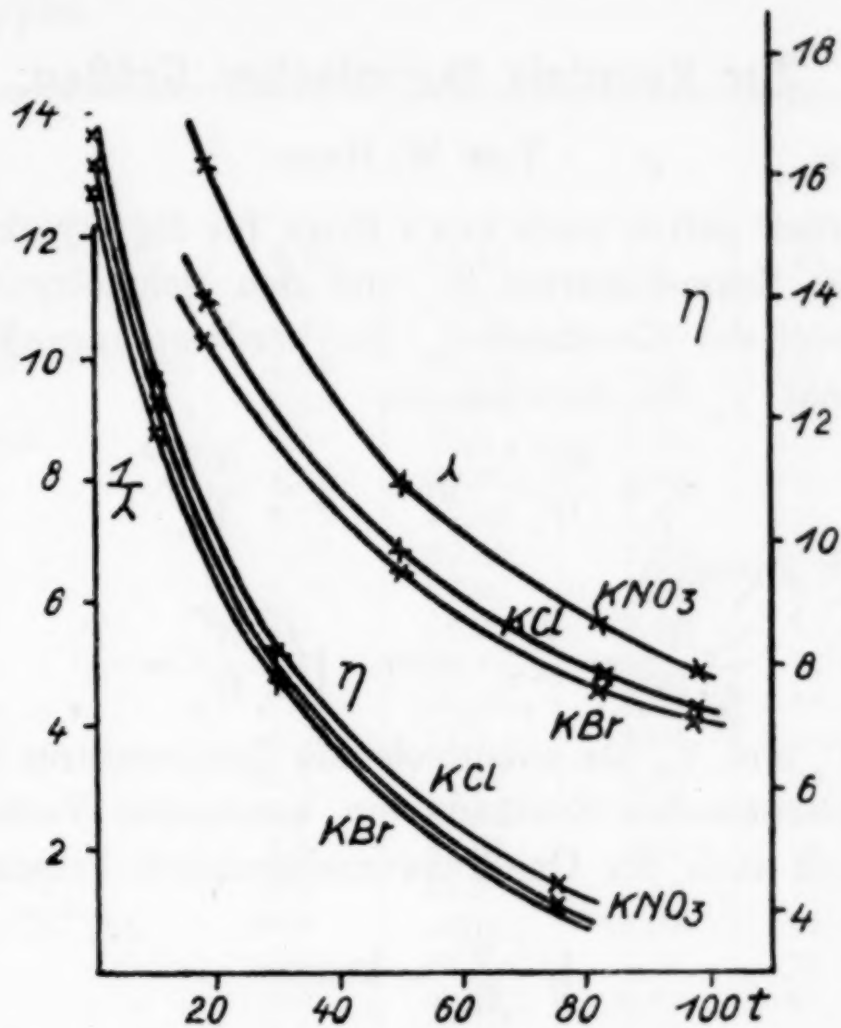


Fig. 8.

von der Temperatur und die der reziproken Leitfähigkeit dargestellt. Man sieht, daß der Einfluß der Temperatur auf die Ionenreibung geringer ist als auf die Viskosität. Dasselbe gilt auch für den Druckeinfluß in Fig. 6.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Zur Kenntnis thermischer Größen.

Von W. HERZ.

Bekanntlich gelten nach VAN'T HOFF für die kryoskopische Konstante c_e , die Schmelzwärme W_e und den Schmelzpunkt T_e sowie die ebullioskopische Konstante c_s , die Verdampfungswärme W_s und den Siedepunkt T_s die Beziehungen

$$c_e = \frac{RT_e^2}{W_e} \quad \text{und} \quad c_s = \frac{RT_s^2}{W_s},$$

woraus durch Division

$$\frac{c_e W_e}{c_s W_s} = \frac{T_e^2}{T_s^2} \quad \text{oder} \quad \sqrt{\frac{c_e W_e}{c_s W_s}} = \frac{T_e}{T_s}$$

folgt. Da T_e und T_s als entsprechende Temperaturen auf der Skala der übereinstimmenden Zustände ein konstantes Verhältnis liefern sollen, so muß auch der Quadratwurzel Ausdruck konstant sein.

$$\sqrt{\frac{c_e W_e}{c_s W_s}} = \text{konst.}$$

Nun gilt die Konstanz für $T_e : T_s$ freilich streng nur für den „mittleren idealen physiko-chemischen Stoff“ (nach LORENZ), während die realen Stoffe mehr oder minder große Abweichungen zeigen, die durch ihre Individualität bedingt sind. R. LORENZ und ich¹⁾ haben vor einiger Zeit auseinandergesetzt, daß und aus welchen Gründen diese Individualität beim Schmelzpunkte sich in erheblichem Maße geltend machen muß, und in der Tat ergibt auch eine sehr eingehende Prüfung des Verhältnisses von Schmelzpunkt zu Siedepunkt, die wir beide²⁾ vor Jahren an 412 Stoffen (Elementen, anorganischen und organischen Verbindungen) durchgeführt haben, daß — so gut sich im allgemeinen ein konstanter Mittelwert für $T_e : T_s$ angeben läßt — doch im einzelnen zahlreiche Schwankungen auftreten. Es kann daher auch für die obige Quadratwurzel nur eine angenäherte Konstanz erwartet werden; immerhin erscheint es als eine nicht uninteressante Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit die Konstanz

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 374.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 51.

wirklich festzustellen ist. Ich habe diese Prüfung im nachfolgenden vorgenommen und dabei alle Stoffe benutzt, für welche in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'schen Tabellen die notwendigen Daten mitgeteilt sind; es handelt sich auch hierbei um alle möglichen Stofftypen.

	c_s	W_s	c_v	W_v	$\sqrt{\frac{c_s W_s}{c_v W_v}}$
Brom	9,71	16,18	5,2	43,7	0,831
Jod	20,4	14,87	10,5	41,95	0,830
Bromwasserstoff	9,41	7,39	1,50	51,4	0,950
Chlorwasserstoff	4,98	10,34	0,64	105,5	0,873
Jodwasserstoff	20,26	4,84	2,83	38,7	0,946
Stickstofftetroxyd	4,1	33,3	1,37	126,2 ¹⁾	0,889
Wasser	1,86	79,67	0,52	535,7	0,729
Ameisensäure	2,77	57,38	2,4	120,37	0,742
Anilin	5,87	20,95	3,69	113,9	0,541
Äthyläther	1,79	27,03	2,16	88,39	0,503
Äthylenbromid	12,5	13,0	6,43	43,8	0,760
Benzil	10,5	25,49	10,3	74,14	0,592
Benzol	5,12	30,39	2,57	94,93	0,799
Chloroform	4,90	17,9	3,88	58,4	0,622
Cyclohexan	20,2	7,70	2,75	87,3	0,805
Diphenyl	8,0	28,5	7,07	78,42	0,641
Essigsäure	3,9	43,66	3,07	97,05	0,756
Fenchon	6,8	22,6	5,94	72,48	0,597
Campher	49,8	8,12	6,09	74,23	0,946
Menthol	12,4	18,9	6,15	75,99	0,708
Naphtalin	6,9	35,62	5,80	82,58	0,716
Nitrobenzol	8,1	22,46	5,27	79,15	0,660
Phenol	7,27	24,93	3,60	114,3	0,664
Pyridin	4,97	21,71	2,687	104,0	0,621
Schwefelkohlenstoff	3,83	18,88	2,29	86,7	0,603
Thymol	8,0	27,5	6,82	73,71	0,662
p-Toluidin	5,3	39,0	4,14	106,5	0,682
Trimethylcarbinol	12,8	13,8 ¹⁾	1,77	130,4	0,875

Die unter der Quadratwurzel stehenden Werte sind — wie vorauszusehen — nicht konstant, sondern sie schwanken zwischen 0,950 und 0,503; aber eine Neigung zur Gruppierung um einen Mittelwert ist nicht zu verkennen. Von den 28 Beispielen liegen 21 zwischen 0,6 und 0,9, und zwei mit 0,597 und 0,592 gehören

¹⁾ Hier ist der Unterschied zwischen experimentell festgestellter Schmelzwärme und der aus der kryoskopischen Konstante berechneten nach den Angaben in den LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen sehr groß; vgl. Anmerkung 2.

²⁾ Beim N_2O_4 sind die in den Tabellen angegebenen Werte der Verdampfungswärme sehr verschieden groß, je nachdem es sich um den experimentellen Befund oder die rechnerische Feststellung aus der Siedepunktserhöhung handelt; die obige Zahl ist also als unsicher anzusehen.

auch noch hierher; also sind es nur fünf Fälle, die etwas zu groß bzw. zu klein sind. Berücksichtigt man weiterhin, daß jeder Quotient sich aus vier Einzelwerten zusammensetzt, bei deren Ermittlung experimentelle Fehler natürlich immer vorhanden sind, so ist es klar, daß bei ungünstigen Verhältnissen sich diese Fehler durch Multiplikation vervielfachen und derart die Abweichungen von einer Konstanz sehr erheblich beeinflussen können.

Abschließend läßt sich also sagen, daß der Ausdruck kryoskopische Konstante mal Schmelzwärme durch ebullioskopische Konstante mal Verdampfungswärme für alle Stoffe einen angenähert konstanten Wert besitzt.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 28. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

Innere Reibung und Molekelanzahl.

Von W. HERZ.

Die Verschiebbarkeit der kleinsten Teilchen einer Flüssigkeit stellt die innere Reibung dar, und diese muß daher mit der Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Molekeln in direktem Zusammenhange stehen. Am einfachsten werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn man die innere Reibung einer Flüssigkeit bei wechselnden Temperaturen ins Auge faßt; denn während bei verschiedenen Flüssigkeiten die innere Reibung notwendigerweise außer von der Zahl der Molekeln noch von ihrer Natur und Gestalt abhängt, ist bei derselben Flüssigkeit die Veränderung der inneren Reibung mit der Temperatur nur von der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit bestimmt.¹⁾ Tatsächlich findet man auch sehr einfache Beziehungen, wenn man die Veränderungen einerseits der inneren Reibung und andererseits der Molekelanzahl einer Flüssigkeit mit der Temperatur in Zusammenhang bringt. Von vornherein wird man sagen können, daß die inneren Reibungen um so kleiner sein müssen, je geringer die Zahlen der Molekeln sind; doch ist vorauszusehen, daß die Abnahmen der inneren Reibungen und der Molekelanzahlen in der Raumeinheit nicht einfach proportional ausfallen, denn da jede Molekel bei ihrer Bewegung sich an mehreren anderen Molekeln vorbei schiebt, so wird die Verminderung der inneren Reibung sehr viel stärker sein als die der Molekelanzahl. Wie die nachfolgenden Rechnungen lehren, ist die sechste Wurzel aus der inneren Reibung der Anzahl der Molekeln im Kubikzentimeter proportional, so daß die Quotienten beider Werte für jede Flüssigkeit bei allen Temperaturen nahezu konstant sind.

Die in den Tabellen benutzten inneren Reibungen und Dichten entstammen den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL; außerdem habe ich noch einige Viskositäts-

¹⁾ Umgekehrt hängt die innere Reibung auch direkt von den Entfernungen der Molekeln ab, die zusammen den „freien Raum“ repräsentieren. Über diese Beziehungen vgl. meine Arbeit *Z. anorg. u. allg. Chem.* 136 (1924), 325.

angaben verwendet, die neuerdings TITANI¹⁾ veröffentlicht hat und die sich über ein sehr großes Temperaturintervall erstrecken. In den Tabellen bedeuten M die Molgewichte, t die Celsiusgradtemperaturen, η die absoluten inneren Reibungen, d die Dichten, $M:d$ die Molvolume und Z die Anzahlen der Molekeln pro Kubikzentimeter; Z ergibt sich, indem man die AVOGADRO'sche Zahl $6,06 \cdot 10^{23}$ durch das Molvolum dividirt. — Ich gebe zunächst die Tabellen für einige Kohlenwasserstoffe.

t	η	d	$M:d$	Z	$\sqrt[6]{\eta}$	$Z:\sqrt[6]{\eta}$
Hexan M 86,11						
0°	0,004 012	0,6769	127,21	$4,764 \cdot 10^{21}$	0,3986	$11,95 \cdot 10^{21}$
10°	0,003 602	0,6683	128,85	4,703	0,3915	12,01
20°	0,003 258	0,6595	130,57	4,641	0,3850	12,05
30°	0,002 963	0,6505	132,37	4,578	0,3790	12,08
40°	0,002 708	0,6412	134,29	4,513	0,3733	12,09
50°	0,002 483	0,6318	136,29	4,446	0,3680	12,08
60°	0,002 288	0,6221	138,42	4,378	0,3630	12,06
Heptan M 100,13						
0°	0,005 236	0,7005	142,94	$4,240 \cdot 10^{21}$	0,4167	$10,17 \cdot 10^{21}$
10°	0,004 653	0,6920	144,09	4,188	0,4086	10,25
20°	0,004 163	0,6836	146,47	4,156	0,4011	10,36
30°	0,003 754	0,6751	148,32	4,086	0,3942	10,37
40°	0,003 410	0,6665	150,23	4,034	0,3880	10,40
50°	0,003 105	0,6579	152,20	3,982	0,3820	10,42
60°	0,002 841	0,6491	154,26	3,928	0,3763	10,44
70°	0,002 617	0,6402	156,40	3,875	0,3712	10,44
80°	0,002 413	0,6311	158,66	3,819	0,3662	10,43
90°	0,002 239	0,6218	161,03	3,763	0,3617	10,40
Octan M 114,14						
0°	0,007 060	0,7185	158,86	$3,815 \cdot 10^{21}$	0,4380	$8,71 \cdot 10^{21}$
20°	0,005 419	0,7022	162,55	3,728	0,4191	8,90
40°	0,004 328	0,6860	166,39	3,642	0,4037	9,02
50°	0,003 907	0,6778	168,40	3,599	0,3969	9,07
60°	0,003 551	0,6694	170,51	3,554	0,3906	9,10
70°	0,003 241	0,6611	172,65	3,510	0,3847	9,12
80°	0,002 971	0,6525	174,93	3,464	0,3792	9,13
90°	0,002 730	0,6438	177,29	3,418	0,3738	9,14
100°	0,002 520	0,6351	179,72	3,372	0,3689	9,14
110°	0,002 335	0,6260	182,33	3,324	0,3642	9,13
120°	0,002 160	0,6168	185,05	3,275	0,3595	9,11

Die letzten Längsreihen zeigen, daß die Quotienten aus den Molekelanzahlen pro Kubikzentimeter und den sechsten Wurzeln der Viskosität tatsächlich nahezu konstant sind. Bei genauerer Betrachtung sieht man, daß die Quotienten zuerst um ein Geringes wachsen und dann ebenso um ein Geringes fallen, und ich habe diese Erscheinung bei allen von mir durchgerechneten Fällen wiedergefunden.

¹⁾ Bull. chem. soc. Jap. 2 (1927), 95.

Vergleicht man schließlich die Quotienten bei den drei homologen Kohlenwasserstoffen, so ergibt sich, daß die Werte mit wachsendem Molgewicht kleiner werden, d. h. der Zähler nimmt verhältnismäßig stärker ab bzw. der Nenner stärker zu, oder mit anderen Worten: bei homologen Verbindungen entsprechen den infolge des größeren Molvolums geringeren Molekelanzahlen die größeren inneren Reibungen, indem die Molgewichte steigen.

Daß sich die Konstanz von Molekelanzahl durch sechste Wurzel der Viskosität auch über noch größere Temperaturbereiche bewährt, mögen die nachfolgenden beiden Fälle beweisen, die ich — um Platz zu sparen — in etwas verkürzter Form geben will.

t	η	d	$M:d$	Z	$\sqrt[6]{\eta}$	$Z:\sqrt[6]{\eta}$
Kohlenstofftetrachlorid M 153,84						
20°	0,00 965	1,5939	96,52	$6,278 \cdot 10^{21}$	0,4614	$13,61 \cdot 10^{21}$
40°	0,00 739	1,5557	98,89	6,128	0,4413	13,89
60°	0,00 585	1,5165	101,44	5,974	0,4245	14,07
80°	0,00 466	1,4765	104,19	5,816	0,4087	14,23
100°	0,00 383	1,4343	107,26	5,650	0,3955	14,29
120°	0,00 322	1,3902	110,66	5,476	0,3843	14,25
140°	0,00 276	1,3450	114,38	5,298	0,3745	14,15
160°	0,00 234	1,2982	118,50	5,114	0,3644	14,03
180°	0,00 201	1,2470	123,37	4,911	0,3552	13,83
Chlorbenzol M 112,50						
20°	0,00 799	1,1062	101,70	$5,959 \cdot 10^{21}$	0,4471	$13,33 \cdot 10^{21}$
40°	0,00 631	1,0846	103,72	5,843	0,4299	13,59
60°	0,00 512	1,0636	105,77	5,729	0,4152	13,80
80°	0,00 431	1,0419	107,97	5,613	0,4034	13,91
100°	0,00 367	1,0193	110,37	5,491	0,3927	13,98
120°	0,00 313	0,9960	112,95	5,365	0,3825	14,03
140°	0,00 273	0,9723	115,71	5,237	0,3738	14,01
160°	0,00 239	0,9480	118,67	5,107	0,3657	13,97
180°	0,00 209	0,9224	121,96	4,969	0,3576	13,90
200°	0,00 186	0,8955	125,63	4,824	0,3507	13,76
220°	0,00 162	0,8672	129,73	4,671	0,3427	13,60
240°	0,00 144	0,8356	134,63	4,501	0,3360	13,40

Eine ähnlich gute Konstanz des Ausdruckes $Z:\sqrt[6]{\eta}$ habe ich noch bei den folgenden von mir durchgerechneten Beispielen gefunden: Benzol, Fluorbenzol, Äthyläther und verschiedenen Fettsäureestern.

Bei allen diesen Verbindungen handelt es sich um normale Flüssigkeiten; bei assoziierten Stoffen können die Verhältnisse sich insofern komplizieren, als beim Wechsel der Temperatur Variationen in dem Assoziationsgrade und damit in den mit den normalen Molgewichten berechneten Molvolumen möglich sind, die naturgemäß dann zu Abweichungen in der Konstanz des Verhältnisses

$Z:\sqrt[6]{\eta}$ führen müssen. Als Beispiele assoziierter Flüssigkeiten will ich 2 Fälle mitteilen.

t	η	d	$M:d$	Z	$\sqrt[6]{\eta}$	$Z:\sqrt[6]{\eta}$
Äthylalkohol M 46,048						
30°	0,00 991	0,7810	58,96	$10,28 \cdot 10^{21}$	0,4635	$22,18 \cdot 10^{21}$
40°	0,00 823	0,7722	59,63	10,16	0,4493	22,61
50°	0,00 701	0,7633	60,33	10,04	0,4375	22,95
60°	0,00 591	0,7541	61,06	9,925	0,4252	23,34
70°	0,00 503	0,7446	61,84	9,799	0,4139	23,67
80°	0,00 435	0,7348	62,67	9,670	0,4040	23,94
90°	0,00 376	0,7251	63,51	9,542	0,3943	24,20
100°	0,00 325	0,7157	64,34	9,419	0,3849	24,47
110°	0,00 285	0,7057	65,25	9,287	0,3765	24,67
120°	0,00 247	0,6925	66,49	9,114	0,3677	24,79
130°	0,00 217	0,6789	67,83	8,934	0,3598	24,83
140°	0,00 193	0,6631	69,44	8,727	0,3528	24,74
150°	0,00 166	0,6489	70,96	8,540	0,3441	24,82
Wasser M 18,016						
0°	0,017 800	0,99 987	18,02	$33,65 \cdot 10^{21}$	0,5110	$65,81 \cdot 10^{21}$
10°	0,013 053	0,99 973	18,02	33,65	0,4852	69,31
20°	0,010 051	0,99 823	18,05	33,57	0,4646	72,26
30°	0,008 019	0,99 567	18,09	33,50	0,4474	74,87
40°	0,006 588	0,99 224	18,16	33,37	0,4330	77,07
50°	0,005 537	0,98 807	18,23	33,24	0,4206	79,03
60°	0,004 752	0,98 324	18,32	33,08	0,4100	80,68
70°	0,004 144	0,97 781	18,42	32,90	0,4008	82,09
80°	0,003 655	0,97 183	18,54	32,69	0,3925	83,29
90°	0,003 260	0,96 534	18,66	32,48	0,3851	84,34
100°	0,002 945	0,95 838	18,80	32,23	0,3786	85,13

Sowohl beim Alkohol als auch beim Wasser zeigt sich bei den Quotienten $Z:\sqrt[6]{\eta}$ ein steigender Gang, der beim Wasser noch erheblich stärker als beim Äthylalkohol (und wie ich hinzufügen kann: ebenso wie bei diesem sind etwa die Zahlen beim Methyl- und Propylalkohol) ausgeprägt ist.

Abschließend kann man also sagen: Die inneren Reibungen normaler Flüssigkeiten ändern sich mit der Temperatur derart, daß die sechsten Wurzeln aus der Viskosität den Molekelanzahlen in der Volumeinheit fast genau proportional sind, oder anders ausgedrückt, daß die Quotienten aus den Molekelanzahlen durch die sechsten Wurzeln der inneren Reibung für jede Flüssigkeit einen nahezu konstanten Wert haben. Bei assoziierten Flüssigkeiten zeigen dagegen diese Quotienten mit steigender Temperatur wachsende Werte.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 28. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

Die Verwendbarkeit vulkanischer Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel.

Von HERBERT BRINTZINGER und WALTER BRINTZINGER.

Bei der Untersuchung der am 12. Juni 1925 beim Ausbruch des Vulkans Acatenango in Guatemala ausgeworfenen Asche¹⁾ war es dem einen von uns aufgefallen, daß ein ziemlich hoher Prozentsatz von aufgeschlossenen, also durch Säuren zersetzbaren Silicaten in dieser Asche enthalten war. Nun ist aber bekannt, daß es gerade der Gehalt an derartigen aufgeschlossenen Silicaten ist, welcher dem Traß des Brohl- und Nettetals, sowie den Puzzolanen von Puteoli und Baiæ so ausgezeichnete hydraulische Eigenschaften verleiht, daß sie nicht nur als vorzügliche Zuschlagsmittel für Portlandzement bei der Herstellung von Wasserbauten, sondern bei entsprechender Mischung mit gebranntem oder gelöschtem Kalk auch zur Gewinnung von hydraulischem Mörtel Verwendung finden. Es lag daher der Gedanke nahe, Versuche über die Verwertbarkeit der in vulkanreichen Gegenden in größeren Mengen sich findenden Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel durchzuführen, welche, sofern bei dem günstigsten Mischungsverhältnis Kalk:Asche genügend hohe Festigkeitseigenschaften sich ergeben würden, die praktische Ausnützung der Asche, wenigstens in lokalen Ausmaßen, ermöglichen könnten. Als besonders günstiger Umstand würde dabei ins Gewicht fallen, daß bei dem staubfeinen Zustand solcher Aschen ein Zerkleinern und Mahlen vor dem Gebrauch sich erübrigen würde. Eine gewisse Erschwerung für die Ausnützung der hydraulischen Eigenschaften der Asche würde allerdings ihre mit fast jedem Ausbruch sich ändernde chemische Zusammensetzung sein, die für jedes von einem anderen Ausbruch stammende Aschenlager eine Neubestimmung des optimalen Mischungsverhältnisses erforderlich machen könnte. Immerhin ist aber anzunehmen, daß es durch in größeren Ausmaßen durchgeführte Untersuchungen möglich sein muß, Durchschnittswerte solcher Mischungen ausfindig zu machen, welche für die Herstellung wenig beanspruchter Bauwerke einen Mörtel von genügender Brauchbarkeit liefern.

¹⁾ A. GUTBIER u. H. BRINTZINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 141.

Die für unsere Versuche notwendige Asche stellte uns Herr Dr. KURT RENZ, Professor an der Universität Guatemala, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür wir ihm auf das herzlichste danken. Leider befand sich im dortigen chemischen Institut aber nur noch eine sehr kleine Menge Asche, so daß wir nur verhältnismäßig wenig Versuche durchführen konnten, und wir außerdem gezwungen waren, bei den Druckfestigkeitsmessungen nicht mit Probekörpern der üblichen Größe zu arbeiten, sondern kleine Würfel von nur 2 cm Kantenlänge herzustellen.

Die neue Aschenprobe wurde zuerst aufs sorgfältigste analysiert, wobei folgende Mittelwerte erhalten wurden:

SiO ₂ : 60,39 %	F : Spur	SrO : 0,08 %
P ₂ O ₅ : 0,09 %	CuO : Spur	MgO : 0,77 %
TiO ₂ : 0,48 %	Al ₂ O ₃ : 19,69 %	K ₂ O : 0,83 %
SO ₃ : 0,25 %	FeO +	Na ₂ O : 4,80 %
S'' : 0,42 %	Fe ₂ O ₃ : 6,05 %	
S : 0,24 %	CaO : 6,35 %	

Wir stellten nun aus dieser Asche und reinstem gebranntem Kalk die verschiedensten Mischungen her, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß eine möglichst gleichmäßige Vermischung der beiden Komponenten erzielt wurde. Diese Mischungen wurden dann jeweils mit genau derselben Menge Wasser versetzt, aufs Neue durchgearbeitet und zum Schluß in Formen zur Herstellung der oben beschriebenen Würfel geschlagen. Nach 28 tägigem, normgemäßem Lagern wurde die Druckfestigkeit dieser Würfel geprüft, wobei je nach dem Mischungsverhältnis CaO : Asche im Mittel folgende Werte gefunden wurden: (Wir geben nur diejenigen Mischungsverhältnisse an, die einigermaßen brauchbare Druckfestigkeiten aufwiesen)

CaO : Asche	kg/cm ²
1 : 1	68
1 : 2	114
1 : 3	103
1 : 4	83

Diese Werte würden die Asche zur Gewinnung eines hydraulischen Mörtels für leichtere Bauwerke, an die keine allzu hohen Forderungen gestellt werden, als durchaus geeignet erscheinen lassen, wenn nicht der — allerdings geringe — Gehalt an Sulfid und elementarem Schwefel zu besonderer Vorsicht mahnen würde. Sulfid und bei geeigneten Bedingungen auch elementarer Schwefel werden nämlich in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft zu Sulfat

oxydiert, das mit noch vorhandenem freiem Calciumhydroxyd und Aluminiumoxydhydrat des Mörtels Calcium-aluminium-sulfat bildet. Da diese mit einer Volumvergrößerung verbundene Calcium-aluminium-sulfat-bildung erst einige Zeit nach dem Abbinden und Erhärten des Mörtels erfolgt, werden durch sie Treiberscheinungen verursacht, die bei größeren Sulfidgehalten der Rohstoffe bis zur Rissebildung führen können, bei geringerem Vorhandensein von Sulfid immerhin eine beträchtliche nachträgliche Verringerung der Festigkeit des Mörtels im Gefolge haben.

Wir bewahrten also verschiedene Probekörper 15 Monate lang in feuchter Atmosphäre auf und prüften danach ihre Druckfestigkeit. Rissebildungen, also grobe Zerstörungen, waren in keinem Falle zu beobachten, dagegen zeigte sich, daß die Druckfestigkeit, anstatt wie es bei Portland- und Eisenportlandzementen und auch den gebräuchlichen Traßmörteln stets der Fall zu sein pflegt, weiter zuzunehmen, bei den verschiedenen Proben gegenüber den entsprechenden früheren Ergebnissen durchschnittlich um etwa 15—20% abgenommen hatte.

Die analytische Untersuchung derartiger Probekörper ergab, daß das gesamte in ihnen enthaltene Sulfid in Sulfat übergegangen war; selbst der in sehr feiner Verteilung vorhandene elementare Schwefel mußte sich in Sulfat umgewandelt haben, denn es gelang auch bei sorgfältigstem Arbeiten nicht mehr ihn nachzuweisen, dagegen entsprach die in den Probekörpern festgestellte Menge Sulfat mit ziemlicher Genauigkeit der berechneten Summe aus ursprünglich vorhandenem und aus Sulfid und Schwefel gebildetem Sulfat.

Sowohl Sulfid als auch sehr fein verteilter elementarer Schwefel werden also durch Wasser und Sauerstoff zu Sulfat oxydiert, wobei die Oxydationsgeschwindigkeit sehr wahrscheinlich durch die alkalische Reaktion des Mörtels und die katalytische Wirkung des in der Asche sich befindenden Eisens erhöht wird.

Schwefel- und sulfidhaltige vulkanische Asche wird also, trotz ihrer beachtenswerten hydraulischen Eigenschaften, niemals als ernsthafte Konkurrentin für Traß, geschweige denn Portland- und Eisenportlandzement, in Betracht kommen.

Jena, Anorganische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Gallertbildung von Cerihydroxyd-Hydrosol.

VON WILHELM BILTZ.

1902 berichtete ich¹⁾: „Unterwirft man eine Lösung von 5,5 g Ceriammoniumnitrat in 50 g Wasser einer 4- bis 5tägigen Dialyse, so erhält man eine neutrale, im auffallenden, wie im durchfallenden Lichte völlig klare, hellgelbe und wie Wasser bewegliche Flüssigkeit; mit einigen Tropfen eines Elektrolyten erstarrt die Lösung sofort zu einer Gallerte, welche so konsistent ist, daß man das Glas umkehren kann, ohne daß die Masse herausfließt.“ Das von D. N. CHAKRAVARTI, S. GHOSH und N. R. DHAR²⁾ benutzte Darstellungsverfahren ist somit bekannt und die nunmehr in ihren Einzelheiten untersuchte Erscheinung der Gallertbildung war der früheren Beobachtung nicht entgangen. Beim Aufbewahren gerann das 1901 bereitete Hydrosol „von selbst“, d. h. wohl unter der Einwirkung der Glassubstanz; hierüber ist nichts veröffentlicht worden. Dagegen erscheint von den damals beschriebenen Eigenschaften des Cerihydroxyd-Hydrosols vielleicht im jetzigen Zusammenhange noch der Erwähnung wert, daß man durch Eindampfen des Hydrosols auf dem Wasserbade eine gummiartige Masse erhalten konnte, „welche sich wieder, wenn auch nicht völlig klar, in heißem Wasser löst, demnach also im wesentlichen als festes Hydrosol des Cerihydroxyds zu bezeichnen ist“.

¹⁾ *Ber.* 35 (1902), 4435.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 63.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

Potentiometrische Bestimmung von Silber, Kupfer und Gold.

Von E. ZINTL, G. RIENÄCKER und F. SCHLOFFER.

Mit 2 Figuren im Text.

E. MÜLLER und A. RUDOLF¹⁾ haben eine Methode zur gleichzeitigen elektrometrischen Titration von Silber und Kupfer angegeben, die auf der sukzessiven Fällung mit Rhodanid beruht, wobei jedoch das zuerst gefällte Rhodansilber abfiltriert und ausgewaschen werden muß, damit im Filtrat nach Zusatz von Bisulfit das Kupfer bestimmt werden kann.

Wir berichten nachfolgend zuerst über eine Methode zur Bestimmung des Silbers, die eine rasche Titration von Silber und Kupfer in einem Zug erlaubt und die auf der Verwendung von Chromosalz als Maßlösung²⁾ beruht.

Bestimmung des Silbers allein.

Die Standard-Silberlösung wurde hergestellt aus abgewogenen Proben reinsten, für Atomgewichtsbestimmungen hergestellten Silbers durch Auflösen in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Auffüllen mit verdünntem Ammoniak zum Liter.

Aus schwefelsaurer Silbersulfatlösung wird durch Chromosulfat in der Hitze momentan metallisches Silber gefällt. Die Reaktion läßt sich an einer Platinelektrode sehr gut verfolgen; sobald alles Silber niedergeschlagen ist, tritt ein großer Potentialsprung von etwa 400 Millivolt pro Tropfen 0,1 n-CrSO₄ auf. Kurve 1 in Fig. 1 gibt den Titrationsverlauf; als Vergleichselektrode diene in diesem Fall Hg/Hg₂SO₄, 2 n-H₂SO₄.

Die Titration erfolgt unter Kohlensäure in dem früher beschriebenen Apparat, der in der Silberlösung enthaltene Sauerstoff wird durch kurzes Auskochen entfernt. Die Resultate sind von der Konzentration der Schwefelsäure unabhängig und entsprechen der Theorie:

¹⁾ Z. analyt. Chem. 63 (1923), 102.

²⁾ ZINTL u. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 374.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 168.

% H_2SO_4	$\text{cm}^3 \text{CrSO}_4$	
	ber.	gef.
10	10,77	10,77
2	10,77	10,79
20	10,77	10,80
6	35,89	35,88

Auch Chlorsilber wird durch Chromosalz zu Metall reduziert, jedoch verläuft die Reaktion unter gewöhnlichen Umständen für maßanalytische Zwecke viel zu langsam. Man kann jedoch die Geschwindigkeit leicht bis zum erforderlichen Grad steigern, wenn man

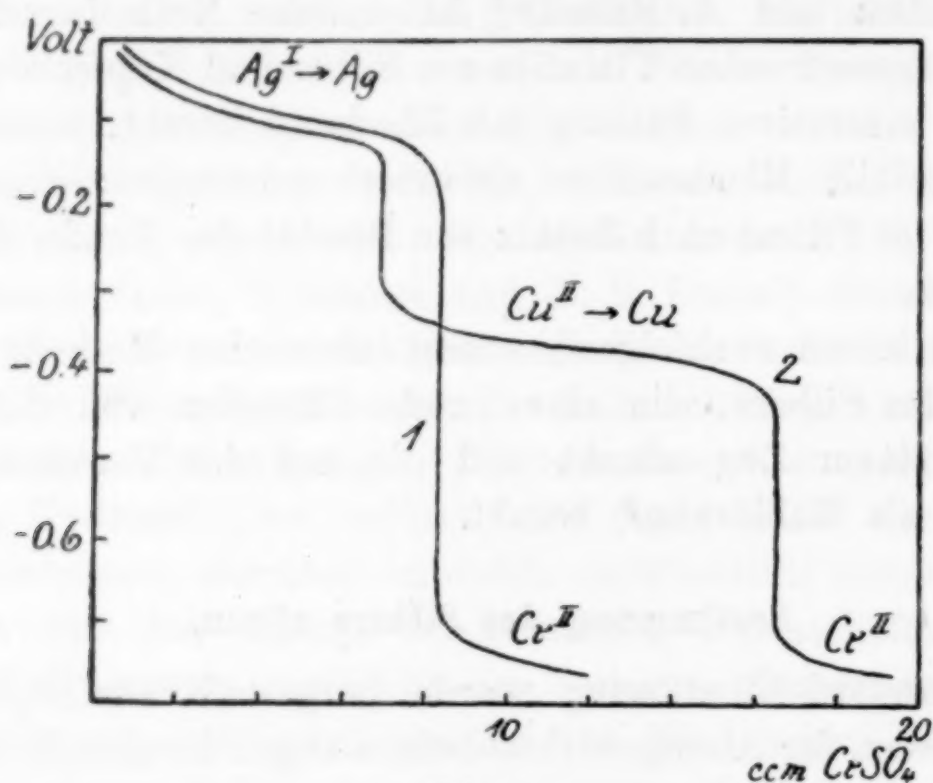


Fig. 1.

die Löslichkeit des Chlorsilbers erhöht. Dies geschieht in einfacher Weise durch Zusatz einer größeren Menge Alkalichlorid; das Chlorsilber geht dann als anionischer Chlorokomplex in Lösung. Chromchlorür fällt hieraus momentan metallisches Silber als graues Pulver und das Potential stellt sich an einem Platindraht sofort ein, so daß die Titration sehr rasch ausgeführt werden kann. Die Menge des Alkalichlorids muß nicht unbedingt so groß bemessen werden, daß alles vorhandene Chlorsilber sofort in Lösung geht; es löst sich dann erst im Laufe der Titration entsprechend der Ausfällung des metallischen Silbers und man muß nur in diesem Fall gegen den Endpunkt zu die Chromlösung etwas langsamer zusetzen.

In heißen, freie Salzsäure enthaltenden Lösungen ergeben solche Titrationen jedoch zu hohe Resultate, die mit der anwesenden Chloridmenge schwanken. Der meist einige Prozent betragende

Mehrverbrauch an Maßlösung sinkt bei Gegenwart von Kupfersalz auf 0,4–1%, was an die ähnlichen Verhältnisse bei der Reduktion von Wismut- und Quecksilbersalzlösungen erinnert.¹⁾

Wir fanden nun, daß dieser Mehrverbrauch verschwindet, wenn die Acidität der Lösung hinreichend verringert wird. Essigsäure, stark chloridhaltige Lösungen von Chlorsilber liefern bei der Titration mit Chromosalz theoretische Resultate.

Abgemessene Mengen der Standard-Silbersulfatlösung wurden mit 10–25 g Ammonchlorid, 5 g Natriumacetat und etwas Essigsäure versetzt, auf rund 200 cm³ verdünnt, zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs im Titrationsapparat unter Kohlensäure ausgekocht und dann in der Hitze mit Chromchlorür titriert. Die Titrationskurve (aufgenommen mit der „gesättigten“ Kalomelzelle als Vergleichselektrode) zeigt Fig. 2, Kurve 1; der Endpunkt entspricht einem Umschlagspotential von etwa –370 Millivolt.

cm ³ CrCl ₂	
ber.	gef.
8,52	8,53
17,03	17,02
17,03	17,05
17,03	17,05

Nach jeder Titration wird die Platinelektrode mit heißer Salpetersäure gereinigt; wenn sie nach einer Reihe von Bestimmungen schlecht anspricht, reibt man sie mit ganz feinem Schmirgelpapier ab.

Die gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Silber und die Analyse von Kupfer–Silberlegierungen.

Liegen Silber und Kupfer als Sulfate in schwefelsaurer Lösung vor, so treten bei der Titration mit Chromosulfat zwei Potentialsprünge auf: Der erste zeigt die vollendete Fällung des Silbers, der zweite die des metallischen Kupfers an²⁾ (vgl. die Titrationskurve 2 in Fig. 1; Normalelektrode Hg/Hg₂SO₄). Wir erhielten indes auf diesem Weg keine ganz befriedigenden Resultate; die Werte für das Silber sind oft etwas zu hoch, wie aus folgenden Analysen zu ersehen ist.

¹⁾ ZINTL u. RAUCH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **146** (1925), 291; ZINTL u. RIENÄCKER, ebenda **155** (1926), 84; **161** (1927), 385.

²⁾ Über eine auf die Fällung von Kupfer als Metall gegründete gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Kupfer in metallurgischen Produkten werden wir an anderer Stelle berichten.

cm ³ CrSO ₄			
für Ag		für Cu	
ber.	gef.	ber.	gef.
12,33	12,37	8,59	8,61
10,78	10,88	7,48	7,49

Enthält die Lösung keine freie Schwefelsäure, sondern Essigsäure und Acetat, so tritt kein Sprung am Endpunkt der Kupferfällung mehr auf.

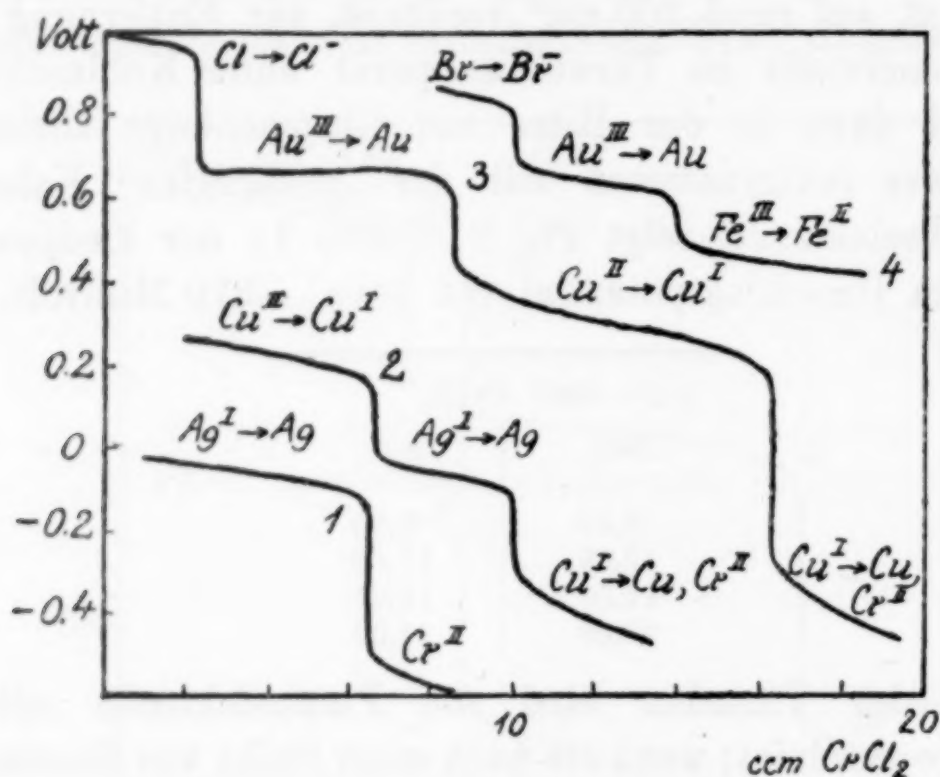


Fig. 2.

Durch Kombination der oben geschilderten Silberbestimmung in Chloridlösung mit der schon früher beschriebenen Methode zur Kupfertitration ergibt sich jedoch ein Verfahren zur Bestimmung beider Metalle in einer Operation, das zuverlässige Resultate liefert. Kurve 2 in Fig. 2 zeigt den Potentialverlauf bei der Titration (gemessen mit der „gesättigten“ Kalomelelektrode). Infolge der komplexen Bindung des Silbers wird hier nicht zuerst metallisches Silber gefällt, sondern das Cuprisalz zur einwertigen Stufe reduziert, worauf nach einem Potentialsprung bei etwa + 30 Millivolt die Silberfällung beginnt, die bei einem zweiten Sprung in der Gegend von - 250 Millivolt beendet ist. Die bis zum ersten Sprung zugesetzte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Kupfer; jene vom ersten bis zum zweiten dem Silber.

Man verfährt zur gleichzeitigen Bestimmung von Kupfer und Silber folgendermaßen: Die Lösung beider Metalle wird, falls sie

viel freie Schwefelsäure enthält, mit Ammoniak nahezu neutralisiert, dann mit 20—30 g Ammonchlorid, 5 g Natriumacetat und einigen Kubikzentimetern Essigsäure versetzt, auf etwa 200 cm³ verdünnt, unter Kohlensäure ausgekocht und dann in der Hitze mit Chromosulfat oder -chlorid titriert.

Beispiel:

cm ³ CrCl ₂	mm	Δ mm	
5,68	60	8	Cu = 5,73 cm ³
5,71	52	30	
5,74	22	27	
5,78	— 5	4	
5,80	— 9		
37,56	— 97	6	Ag = 37,62 — 5,73 = 31,89 cm ³
37,59	— 103	10	
37,61	— 113	46	
37,63	— 159	8	
37,65	— 167		

Resultate:

cm ³ CrCl ₂			
für Cu		für Ag	
ber.	gef.	ber.	gef.
16,00	15,98	8,52	8,51
16,00	16,01	17,03	17,03
40,00	39,98	8,52	8,50
4,00	3,97	42,58	42,56

Soll in der Lösung nur das Silber bestimmt werden, so kann das Auskochen unterbleiben, da das vor der Silberfällung gebildete Cuprosalz den gelösten Sauerstoff für die Silbertitration unschädlich macht.

Kupfer-Silberlegierungen lassen sich auf diesem Weg rasch analysieren. Man löst die abgewogene Probe im Reagenzglas in etwas konzentrierter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erhitzen und vertreibt zum Schluß das Schwefeldioxyd durch Kochen. Die Auflösung ist in einigen Minuten beendet. Die erkaltete Lösung wird verdünnt, in das zur Titration benutzte Becherglas übergespült und nach der oben gegebenen Vorschrift titriert. Wir erhielten beispielsweise nach dieser Methode für ein 1/2-Markstück von 1918 folgende Werte: Cu = 9,54, 9,53 %; Ag = 90,12, 90,19 %.

Silber-Blei, Zinn, Arsen, Gold.

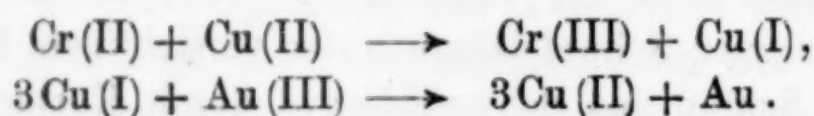
In chloridhaltiger Acetatlösung läßt sich Silber nach dem geschilderten Verfahren außer neben Kupfer auch in Gegenwart von Blei, vierwertigem Zinn, dreiwertigem Arsen und Gold bestimmen.

0,2 g Ag und	cm ³ CrCl ₂ für Ag	
	ber.	gef.
0,1 g Pb	17,03	17,03
0,1 g As (III)	17,03	17,04
0,1 g Sn (IV)	17,04	17,06
0,06 g Au, 0,13 g Cu .	13,01	12,98

Von diesen Metallen bewirken lediglich Gold und Kupfer eine Änderung der Titrationskurve. Goldsalze werden zuerst zu Metall reduziert, dann folgt die Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) und hierauf beginnt nach dem in Fig. 2, Kurve 2 gezeichneten Potentialsprung die Silberfällung.

Bestimmung des Goldes allein.

Aurialz wird von Chromchlorür in heißer salzsaurer Lösung zu metallischem Gold reduziert. Die ersten Versuche zur potentiometrischen Bestimmung von Gold auf diesem Wege zeigten jedoch, daß bei der Titration reiner Goldlösungen stets viel zu hohe Resultate erhalten werden, die stark mit der Titrationsgeschwindigkeit schwanken. Der Grund hierfür liegt in dem Umstand, daß das Chromosalz durch metallisches Gold unter Wasserstoffentwicklung katalytisch zersetzt wird¹⁾ und daß offenbar das Goldsalz nicht rasch genug reduziert wird im Vergleich zur Zerfallsgeschwindigkeit des Chromchlorürs am metallischen Gold. Man kann jedoch den Umsatz zwischen Goldchlorid und Chromchlorür quantitativ gestalten, wenn man einen Überträger zusetzt, der selbst mit hoher Geschwindigkeit reduziert wird und dann seinerseits quantitativ Gold fällt. Als solcher dient Kupfersalz, in dessen Gegenwart die Reaktion nach dem Schema abläuft:



Intensive Rührung der Lösung ist Bedingung, da sonst lokal ein Überschuß von Cr(II) auftritt, der mit dem Gold Wasserstoff entwickelt. 0,1 g Kupfer in 200 cm³ Lösung erwiesen sich in allen Fällen als vollkommen ausreichend.

Quecksilber- oder Wismutsalze können das Kupfer in seiner Wirkung nicht vollständig ersetzen, außer vielleicht in sehr hohen Konzentrationen. Sie werden zwar von Cr(II) praktisch momentan zu Metall reduziert und die Metalle fällen wiederum Gold, jedoch ist

¹⁾ Vgl. DÖRING, *Journ. prakt. Chem.* 66 (1902), 65.

scheinbar die Reduktionsgeschwindigkeit hier nicht genügend groß gegenüber der Wasserstoffentwicklung; die Titration von Gold in Gegenwart von Quecksilber- oder Wismutsalzen bei Abwesenheit von Kupfer ergibt immer noch etwas zu hohe Resultate für das Gold.

Die Konzentration der Salzsäure beträgt am besten 2–5%. Größere Mengen Chlorid verflachen den Potentialsprung zwischen Gold und Kupfer. Bei Gegenwart von 2 g Natriumchlorid in 200 cm³ 5%iger salzsaurer Lösung war die Titration noch durchführbar, mehr Chlorid darf nicht zugegen sein.

Die zu titrierende, 2–5% Salzsäure enthaltende Goldlösung wird auf je 200 cm³ mit 0,1 g Kupfer in Form von Sulfat oder Chlorid versetzt, unter Kohlensäure ausgekocht, dann mit einigen Tropfen Kaliumbromatlösung oder Chlorwasser¹⁾ versetzt, um etwa vorhandenes Aurosalz zu oxydieren, und schließlich heiß mit Chromchlorür titriert. Enthält die Goldlösung von vornherein kein Kupfer, so kann man eine genau gemessene Menge der zur Einstellung der Chromlösung benützten Kupfersulfatlösung²⁾ zusetzen und dann die Einstellung der Maßlösung und die Bestimmung des Goldes in einer Operation vornehmen. Es empfiehlt sich, die Platinsonde über die Rührerflügel schleifen zu lassen, damit sich der Goldschwamm nicht auf ihr festsetzt. Ein erster Potentialsprung (Kurve 3 in Fig. 2) bei 760 Millivolt („gesättigte“ Kalomelelektrode) markiert den Beginn, ein zweiter bei 500 Millivolt den Endpunkt der Goldfällung. Die Platinelektrode wird nach der Titration mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxyd und Kaliumcyanidlösung von Gold befreit und mit heißer Chromschwefelsäure behandelt.

Resultate:

mg Au	cm ³ CrCl ₃	
	gef.	ber.
65	11,31	11,31
26	4,54	4,52
26	4,54	4,54
65	10,86	10,88

Gleichzeitige Bestimmung von Gold und Kupfer.

Die gleichzeitige Bestimmung von Gold und Kupfer in einer Operation mit Chromchlorür verläuft genau so wie die schon

¹⁾ Vgl. E. MÜLLER u. F. WEISBROD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 17.

²⁾ ZINTL u. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 374.

beschriebene Methode mit Titantrichlorid¹⁾, nur ist der Potentialsprung am Endpunkt der Kupferreduktion viel größer. Man verfährt zur Vorbereitung der Lösung wie bei der Titration von Gold allein. Drei Potentialsprünge bei 760, 500 und -80 Millivolt zeigen die Entfernung des überschüssigen Bromats und den Beginn der Goldfällung, das Ende der Goldfällung und den Anfang der Kupferreduktion, sowie den Endpunkt der Kupferreduktion an. Vgl. Kurve 3 in Fig. 2.

Resultate:

mg Au	cm ³ Chromchlorür			
	für Au		für Cu	
	ber.	gef.	ber.	gef.
65	11,31	11,31	21,19	21,18
26	4,55	4,54	21,16	21,18
65	10,88	10,86	38,14	38,12

Bestimmung von Gold in Gegenwart anderer Metalle.

Die beschriebene Methode zur Goldbestimmung wird durch die Gegenwart von Blei, Cadmium, Wismut, Quecksilber und Silber nicht gestört; Voraussetzung ist stets die Anwesenheit von Kupfersalz, das die katalytische Zersetzung des Chromchlorürs durch das Gold verhindert.

Bei Gegenwart von Blei, Cadmium und Wismut lassen sich Gold und Kupfer auch gleichzeitig bestimmen. Wismut bewirkt nur insofern eine Änderung, als es den Potentialsprung am Endpunkt der Kupferreduktion etwas verkleinert, da es als Metall gefällt wird, sobald alles Kupfer in die einwertige Stufe übergeführt ist. Vgl. die in einer früheren Mitteilung²⁾ gegebene Titrationskurve des Kupfers in Gegenwart von Wismut.

mg Au	Lösung (200 cm ³)	cm ³ CrCl ₂ für Au	
		gef.	ber.
65	0,1 g Cu, 0,1 g Pb, 0,15 g Cd, 5% HCl	4,55	4,54
26	0,1 g Cu, 0,1 g Bi, 5% HCl	10,87	10,86
65	0,1 g Cu, 0,05 g Hg, 5% HCl	11,02	10,99
35	0,1 g Cu, 0,2 g Ag, 5% HCl	7,50	7,50
65	0,1 g Cu, 0,1 g Fe, 3% HCl, 20 cm ³ konz. H ₃ PO ₄	10,89	10,87

¹⁾ ZINTL u. RAUCH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 256.

²⁾ ZINTL u. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 374.

Eisen muß durch Zusatz von viel Phosphorsäure maskiert werden, damit zwischen der Goldfällung und der Reduktion des dreiwertigen Eisens noch ein kleiner Potentialsprung auftritt; vgl. Kurve 4 in Fig. 2.

Bestimmung von Gold, Kupfer, Quecksilber oder Silber nebeneinander.

Wie bereits oben bemerkt wurde, muß die Chloridkonzentration in mäßigen Grenzen gehalten werden, damit der Potentialsprung zwischen Gold und Kupfer gut ausgebildet ist. Unter diesen Umständen liegt das Abscheidungspotential des Quecksilbers so hoch, daß kein brauchbarer Potentialsprung auftritt, sobald alles Kupfer in Cuprosalz übergeführt ist und die Fällung von Quecksilber beginnt. Man kann also wohl Gold in Gegenwart von Kupfer und Quecksilber bestimmen, nicht aber in einer einzigen Operation Gold und Kupfer gleichzeitig in einer solchen Lösung titrieren. Der Sprung zwischen Kupfer und Quecksilber wird erst bei höherer Chloridkonzentration brauchbar, während dann der Sprung zwischen Gold und Kupfer nur flach ist. Wir versuchten eine mittlere Chloridkonzentration ausfindig zu machen, bei der eine gleichzeitige Bestimmung von Gold, Kupfer und Quecksilber sich ermöglichen ließe, jedoch waren die Ergebnisse hinsichtlich der Deutlichkeit der Endpunkte nicht sehr befriedigend, so daß wir davon absehen, diese Versuche ausführlich wiederzugeben.

Die Bestimmung von Gold, Kupfer und Quecksilber nebeneinander läßt sich jedoch so ausführen, daß man in wenig Chlorid (2–5% HCl) enthaltender Lösung zunächst das Gold titriert, dann etwas Wismutchlorid als Überträger¹⁾ und auf je 200 cm³ Flüssigkeit 15 g Ammonchlorid in Form einer konzentrierten, frisch ausgekochten Lösung hinzusetzt und nun das vorhandene Kupfer und Quecksilber in einer Operation nach der schon früher gegebenen Vorschrift ebenfalls mit Chromchlorür bestimmt.

In Gegenwart von Silber können Gold und Kupfer bei geringer Chloridkonzentration gleichzeitig bestimmt werden. Die anschließende Silberbestimmung ist aber, wie schon beschrieben, in essigsaurer, stark chloridhaltiger Lösung auszuführen. Das Chlorsilber ballt sich nun in der heißen Lösung während der Gold–Kupfertitration so weit zusammen, daß es auf Zusatz von Chlorid nur mehr sehr langsam

¹⁾ ZINTL u. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 86; 161 (1927), 385.

in Lösung geht. Wir verfahren deshalb zur Bestimmung von Gold, Kupfer und Silber nebeneinander folgendermaßen:

Die 2—5% HCl enthaltende Lösung wurde unter Kohlensäure ausgekocht, mit einigen Tropfen Bromat oder Chlorwasser versetzt und dann in der Hitze mit Chromchlorür titriert. Die zwischen dem ersten und zweiten Sprung verbrauchte Maßlösung entspricht dem Gold, die zwischen dem zweiten und dritten dem Kupfer. Der letzte Sprung wurde nur um einige Tropfen Chromchlorür überschritten, so daß noch wenig Silber als Metall vorhanden war. Dann wurde ammoniakalisch gemacht, mit etwas Natriumacetat und 20 bis 30 g Ammonchlorid versetzt, nach einigen Minuten mit Essigsäure angesäuert und abermals nach einigen Minuten mit Chromchlorür titriert. Man erhält dabei zwei Potentialsprünge, da in den Reagentien etwas Luftsauerstoff gelöst ist, der die geringe Menge metallischen Silbers und einen kleinen Teil des vorhandenen Cuprosalzes wieder oxydiert. Der erste Sprung zeigt die quantitative Reduktion des so gebildeten Cuprisalzes und die beginnende Fällung des Silbers, der zweite das Ende der Silberfällung an.

Resultate:

cm ³ CrCl ₃	für Au		für Cu		für Ag	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	7,49	7,49	16,15	16,14	17,18	17,17
	8,19	8,18	14,42	14,41	13,12	13,08

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß das Gold offenbar nur dann Chromosalz in merkbar Betrag zersetzt, wenn es frisch gefällt und noch gut verteilt ist; sonst müßte auch bei der Bestimmung des Kupfers oder Silbers neben Gold ein Mehrverbrauch auftreten. Am Endpunkt der Goldfällung ballt sich das Metall jedoch zusammen und bleibt dann weiterhin am Boden des Gefäßes liegen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Zum Verhalten des Thoroxyds in Wolframglühdrähten.

Von W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT.

Es ist eine in der Glühlampentechnik allgemein bekannte Tatsache, daß sich die Rekristallisation des Wolframdrahtes durch bestimmte chemisch indifferente Zusätze in günstiger Weise beeinflussen läßt. So pflegt man zur Erhöhung der Stoßfestigkeit des Drahtes Thoroxyd hinzuzufügen, welches infolge seiner geringen Dampfspannung bei den höchsten beim Präpariervorgang angewendeten Glühtemperaturen nicht sofort aus dem Stabe verdampft und bei den normalen Brenntemperaturen des Drahtes mit Wolfram nicht chemisch reagiert. Indessen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit des Thoroxyds nicht so klein, um vernachlässigt werden zu können, vielmehr ergab sich bei Versuchen, daß nach langer Brenndauer der Prozentsatz gesunken ist. Wir haben deshalb die Verdampfung des Thoroxyds aus Glühdrähten systematisch untersucht, und zwar sowohl an den einfachen polykristallinen als an den bekannten Pintsch-Einkristallfäden.

I. LANGMUIR¹⁾ hat gefunden, daß bei Temperaturen, welche oberhalb der für die Glühlampenfäden üblichen liegen, eine chemische Reduktion des Thoroxyds durch Wolfram bis zu teilweise metallischem Thorium stattfinden kann. Da Thorium eine relativ große Dampfspannung besitzt, kann demnach das Oxyd nicht allein direkt, sondern auch indirekt via Thorium aus dem Draht verdampfen. Unsere Versuche erstreckten sich deshalb auch bis auf das Gebiet der dem Schmelzpunkt des Wolframs naheliegenden Temperaturen, wobei sich zugleich die obenerwähnte Reaktion studieren ließ. Dies läßt sich leicht ausführen, da wir in der von WEDEKIND²⁾ zuerst angegebenen Methode ein Mittel besitzen, um Thoroxyd von freiem Thorium zu unterscheiden. Nach dieser Methode wird der zu untersuchende Draht in der Kälte mit einem

¹⁾ I. LANGMUIR, *Phys. Review* 22 (1923), 357.

²⁾ WEDEKIND, *Edele Erden und Erze* 1922.

Gemisch von ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) konzentriert behandelt, wobei das Wolfram aufgelöst wird; bei Anwesenheit von Thoroxyd allein bleibt ein weißer Rückstand, bei Thoriumbildung ist der Rückstand grau. Letzterer wird bei Verbrennen an der Luft in weißes Thoroxyd verwandelt und kann dann ebenso wie das reine ThO_2 gravimetrisch bestimmt werden.

A. Versuche bei den normalen Brenntemperaturen der Vakuumlampen ($> 2450^\circ$ absolut.)¹⁾

1. Polykristalline Drähte.

Aus einem Draht von $230\ \mu$ mit einem ursprünglichen ThO_2 -Gehalt von ungefähr 1% wurden geradfädige Vakuumlampen 100 Volt 1000 Watt hergestellt, welche nach jeweils verschiedenen Brennzeiten auf ihren ThO_2 -Gehalt untersucht wurden. Die Gesamtmenge Draht, die je Analyse gebraucht wurde, betrug 1,6 g.

Bei allen Versuchen wurden die in der Nähe der Zufuhrdrähte und der Stützpunkte befindlichen Teile, welche die normale Versuchstemperatur nicht erreichen, nicht mitanalysiert. Tabelle 1 umfaßt die erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

Brenndauer in Stunden	ThO_2 -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
0	$0,86 \pm 0,03$	} weiß oder hellgrün. ²⁾
2	0,84	
22	0,71	
100	0,63	
150	0,56	
300	0,47	
450	0,41	
600	0,40	
800	0,45	

Eine zweite Versuchsreihe an dünneren Drähten von $75\ \mu$ gibt Tabelle 2. Diese Versuche wurden ausgeführt, um die Resultate mit denen an gleich dicken Pintschfäden direkt vergleichen zu können. Die Gesamtmenge Draht je Analyse betrug 530 mg.

¹⁾ Alle Temperaturen beziehen sich auf die von FORSYTHE und WORTHING gegebene Skala, z. B. in *Astrophys. Journal* 1925 abgedruckt.

²⁾ Diese grüne Farbe soll nach SMITHELLS (*Journ. Chem. Soc.* 1922, S. 2236) den durch unvollkommene Reduktion des ThO_2 durch Wolfram gebildeten Thoriumwolframbronzen zuzuschreiben sein.

Tabelle 2.

Brenndauer in Stunden	ThO ₂ -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
0	0,91 ± 0,04	} weiß oder hellgrün.
2	0,91	
100	0,68	
300	0,46	
500	0,46	
700	0,45	
900	0,44	

2. Einkristalldrähte.

Der Durchmesser des Drahtes war wie im vorigen Versuch 75 μ , ebenso betrug das je Analyse gebrauchte Gewicht 530 mg.

Tabelle 3.

Brenndauer in Stunden	ThO ₂ -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
0	2,4 ± 0,1	weiß oder hellgrün.
100	2,3	
500	2,3	
1200	2,4	

B. Versuche mit Vakuumlampen bei Überspannungen.

1. Vielkristalldraht.

Drahtdurchmesser usw. wie im Versuch A. 1.

Tabelle 4.

Wahre Temperatur absolut	Brenndauer in Stunden	ThO ₂ -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
—	0	0,75 ± 0,03	weiß
2300	150	0,50	"
2400	150	0,31	"
2500	85	0,33	"
2600	60	0,35	grün
2700	40	0,27	hellgrau
2800	12	0,46	grau
3000	3	0,36	"
3075	8 min.	0,34	"
3200	15 min.	0,44	"

2. Einkristalldraht.

Drahtdurchmesser usw. wie in Versuch A. 2.

Tabelle 5.

Wahre Temperatur absolut	Brenndauer in Stunden	ThO ₂ -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
2320	96	2,3 ± 0,1	weiß
2420	106	2,4	"
2460	87	2,3	"
2530	94	2,4	grün
2625	31	2,1	hellgrau
2625	94	1,9	"
2755	22	2,2	grau
2920	17	2,4	"
± 3200	10 min.	2,2	"
± 3400	10 min.	2,4	"

C. Versuche mit gasgefüllten Lampen bei verschiedenen Brenntemperaturen.

Die Drahtdicke betrug $180\ \mu$. Die Drähte waren wie in den normalen gasgefüllten Lampen spiralig aufgewunden. Das totale Drahtgewicht je Analyse betrug 1,2 g.

Tabelle 6.

Wahre Temperatur absolut	Brenndauer in Stunden	ThO ₂ -Gehalt in %	Farbe des Rückstandes
2325	300	$0,87 \pm 0,02$	weiß
2450	300	0,82	hellgrau
2575	300	0,76	grau
2700	300	0,32	"
2775	107	0,16	"
2875	35	0,17	"
2990	11	0,18	"
3120	$3\frac{1}{2}$	0,14	schwarzgrau
3200	2	0,12	"

Diese Resultate decken sich mit den von SMITHELLS gefundenen.¹⁾

Aus den genannten Ergebnissen kann man zunächst das Folgende schließen:

1. Der im Draht vorhandene ThO₂-Gehalt nimmt bei normalen Brenntemperaturen in polykristallinen Drähten mit der Brenndauer allmählich ab und nähert sich praktisch einem Grenzwerte, welcher innerhalb des von uns untersuchten Gebietes unabhängig ist vom Durchmesser des Drahtes (Tabelle 1 und 2). Bei Einkristallfäden dagegen bleibt der ThO₂-Gehalt auch bei den höchst erreichbaren Brenndauern konstant (Tabelle 3).

2. Bei höheren Temperaturen wird bei polykristallinen Drähten der Grenzwert viel früher erreicht (Tabelle 4). Aus Einkristalldrähten verdampft ThO₂ auch bei den höchsten Temperaturen nicht merklich aus (Tabelle 5).

3. Wie sich aus der Farbe des Rückstandes ergibt, wird ThO₂ oberhalb 2700° absolut durch Wolfram teilweise oder ganz reduziert.

Aus dem letzten ergab sich die Frage, ob das reduzierte Thorium mit Wolfram Mischkristalle bildet und so in der Lage ist, durch die Kristalle hindurch zu diffundieren. Deshalb wurden von uns Messungen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes vorgenommen, da dieser im allgemeinen ein sehr empfindliches Reagens für Mischkristallbildung ist.

¹⁾ C. J. SMITHELLS, *Journ. Chem. Soc.* 1922, S. 2236.

Als Ausgangsmaterial wurde sehr reines Wolfram benutzt, wie der am präparierten Stäbchen gefundene Temperaturkoeffizient $\alpha = 480 \cdot 10^{-5}$ zeigt.¹⁾ Der hieraus gezogene Draht hatte nach dreistündigem Altern bei ungefähr 2400° absolut einen Temperaturkoeffizienten $\alpha = 480 \cdot 10^{-5}$; beim Auflösen des Drahtes wurde ein weißer Rückstand von ThO_2 gefunden. Wurde der Draht in Gasfüllung sehr hoch erhitzt — 1 Stunde auf 3450° absolut —, so blieb der Temperaturkoeffizient vollkommen unverändert, obwohl der schwarzgraue Rückstand deutlich auf Bildung von metallischem Thorium hinwies. Dasselbe wurde nach 50stündigem Glühen auf 3050° absolut gefunden. Auch Stäbchen mit hohem ThO_2 -Gehalt, welche längere Zeit bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt worden sind, zeigen den normalen Temperaturkoeffizienten.

Thorium und Wolfram bilden also — wenigstens bei Zimmertemperatur — keinerlei Mischkristalle.²⁾

Obwohl für die Frage der Diffusion nicht wesentlich, haben wir doch untersucht, ob nicht etwa eine chemische Verbindung der beiden Metalle vorhanden sei. Die Untersuchung des schwarzgrauen Rückstandes ergab hierfür keinerlei Anhaltspunkte. Auch die Schliffbilder von Drähten mit weißem oder grauem Rückstand zeigten keine Unterschiede.

Wie aus der Zwischensubstanztheorie von G. TAMMANN³⁾ folgt, sammeln sich bei der Rekristallisation die Verunreinigungen hauptsächlich an den Kristallgrenzen an. Damit läßt sich der Unterschied im Verhalten der Poly- und Einkristallfäden ohne weiteres erklären: das ThO_2 befindet sich im Vielkristall an den Korngrenzen und wandert hier leicht nach der Oberfläche des Drahtes; bei Einkristallen dagegen ist es in dem Gitter als Fremdkörper eingeschlossen und kann deshalb nicht verdampfen. Beim Vielkristall wird bei zunehmender Rekristallisation allmählich immer mehr ThO_2 eingeschlossen und damit die Möglichkeit des Ausdampfens aufgehoben.

¹⁾ W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT, *Z. Metallkunde* 17 (1925), 194.

²⁾ Dies gilt natürlich nur für die reinen Komponenten; sobald dem Wolfram fremde Metalle zugefügt sind, wird das System ternär und die Verhältnisse können ganz andere werden. So sind wenigstens die abweichenden Resultate anderer Forscher zu erklären. v. WARTENBERG, *Z. Elektrochem.* 1923, S. 214; GROTHUS-CALL, *Metall und Erz* 10 (1923), 844.

³⁾ G. TAMMANN, *Lehrbuch der Metallographie* 1923, S. 107 ff.

Bei höheren Temperaturen kann neben dieser direkten Verdampfung noch Reduktion des ThO_2 und damit indirekte Verdampfung des ThO_2 auftreten. Naturgemäß findet diese Reduktion bei Einkristallen ebenso gut wie bei Vielkristallen statt.

Da sich keine Wolfram-Thoriummischkristalle bilden, ist die Verdampfung des ThO_2 direkt oder über reduziertes Thorium im Prinzip dieselbe, sie wird nur im letzten Falle wegen der größeren Verdampfungsgeschwindigkeit des Thoriums wesentlich schneller vor sich gehen.

In gasgefüllten Lampen wird nach den Untersuchungen von I. LANGMUIR die Verdampfungsgeschwindigkeit ganz erheblich herabgesetzt. Deshalb ist bei unseren Versuchen *C* die Verdampfungsgeschwindigkeit des ThO_2 zwar kleiner, die Brenndauer aber bei denselben Temperaturen außerordentlich viel länger, so daß der Gehalt an ThO_2 zu niedrigeren Werten führt. Durch die kleinere Verdampfungsgeschwindigkeit des Thoriums in der Gasatmosphäre wird die graue Farbe des Rückstandes bei tieferen Temperaturen gefunden.

Zusammenfassung.

1. Thoroxyd in Wolframdrähten wird oberhalb 2700° absolut zu metallischem Thorium reduziert.
2. Thorium bildet mit Wolfram keinerlei Mischkristalle.
3. Die Diffusion des Thoriumoxyds nach außen geschieht längs der Korngrenzen und nicht durch das Raumgitter des Wolframs.

Eindhoven (Holland), Physikalisch-Chemisches Fabrikslaboratorium der Philips' Glühlampenfabriken A.-G., 10. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

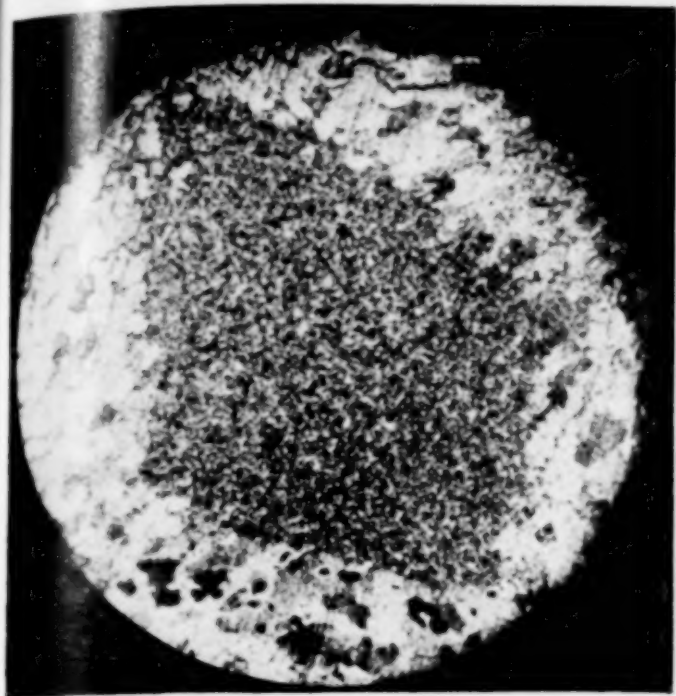


Fig. 1. 10× vergr.

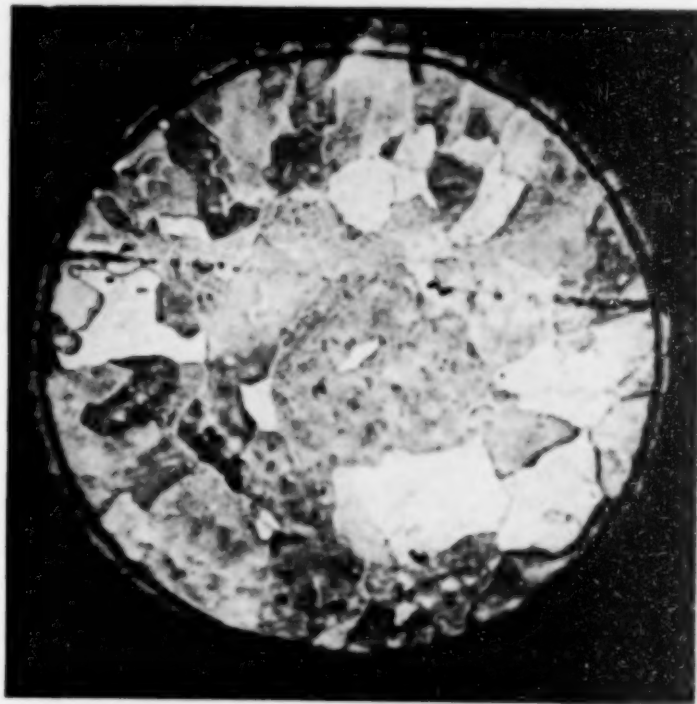


Fig. 2. 10× vergr.

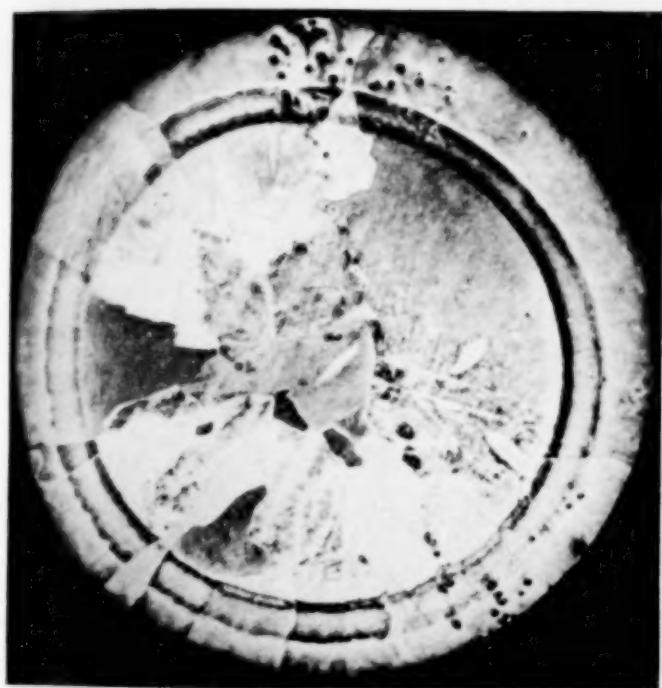


Fig. 3. 10× vergr.

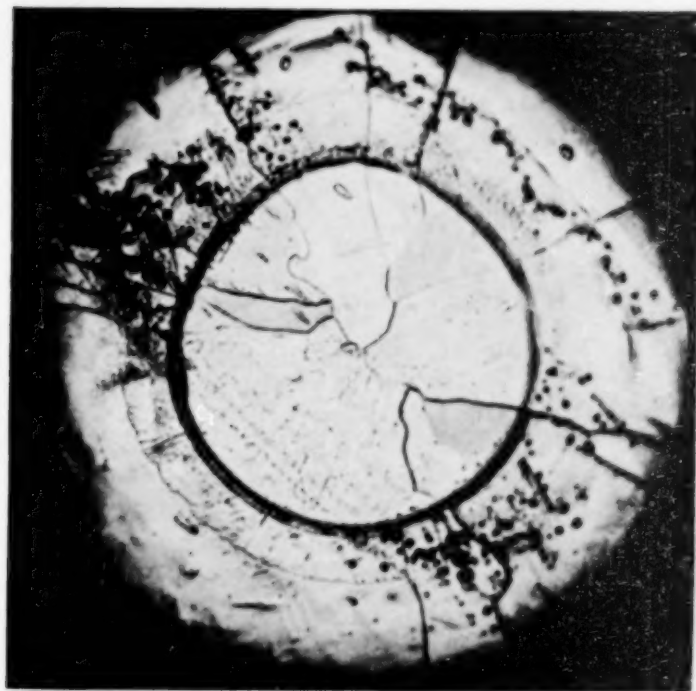


Fig. 4. 10× vergr.



Fig. 5. 10× vergr.

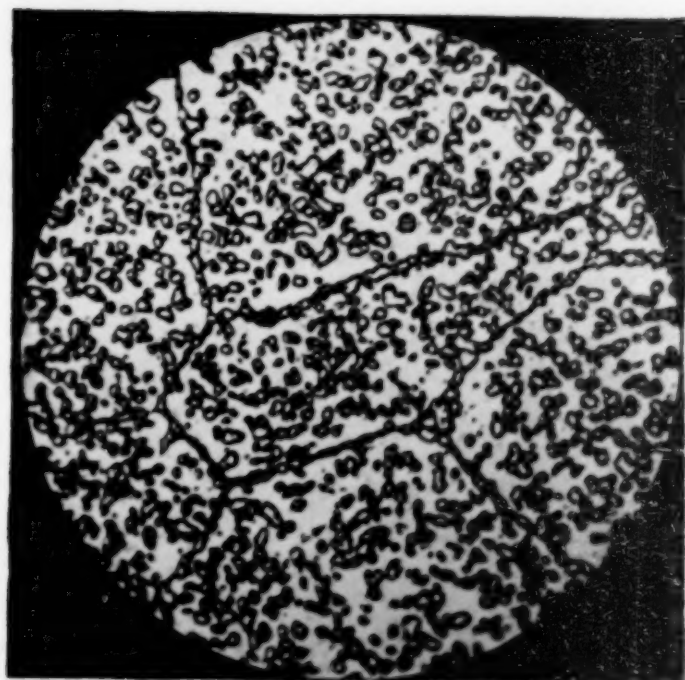


Fig. 6. 72× vergr.



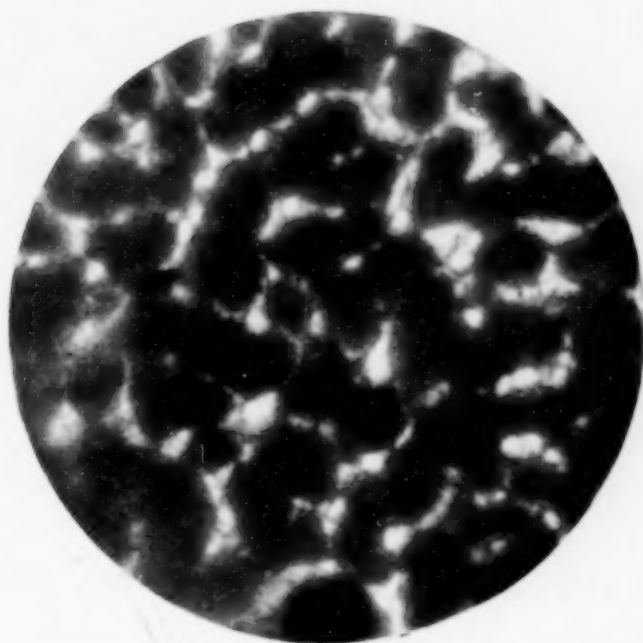


Fig. 4.
Bei 630° 5 Stunden erhitzt.
880 ×

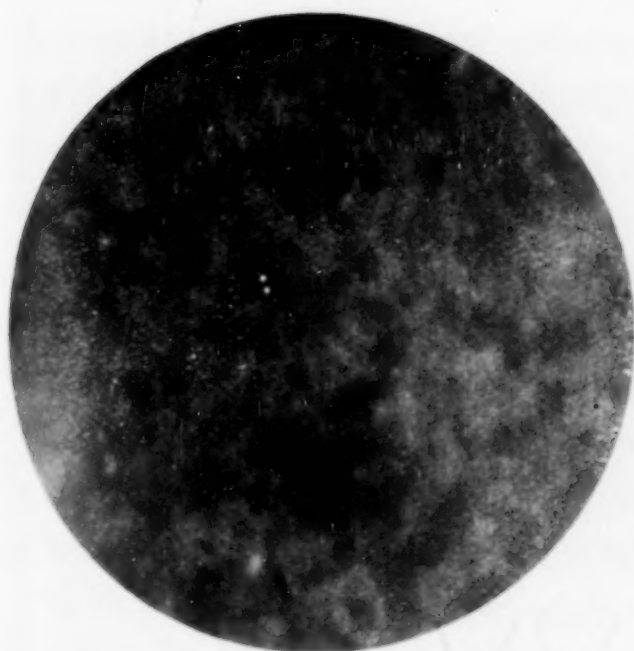


Fig. 5.
Im CO₂-Strome 515° 1 Stunde erhitzt.
430 ×

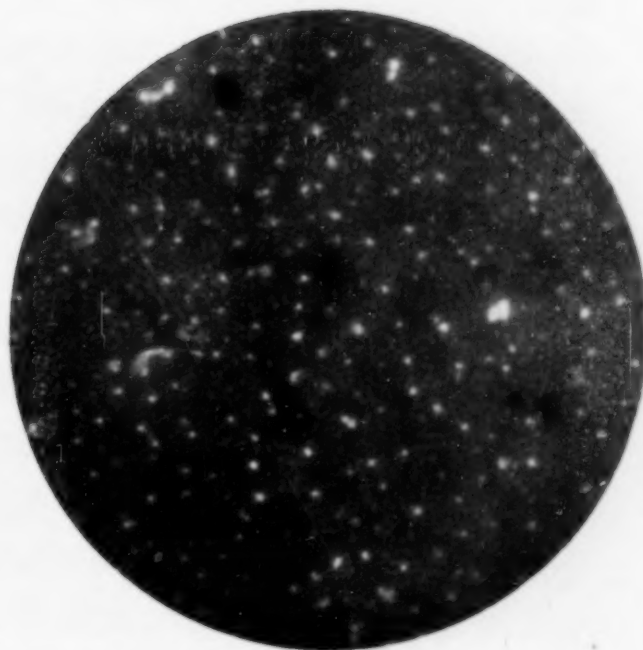


Fig. 6.
Im Luftstrome 515° 1 Stunde erhitzt.
430 ×

KEUTARO SAWAI und OTOKICHI MORISAWA.



THE UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY
ANN ARBOR, MICH. 48106-1000

STANDARD INFORMATION SERVICE

Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen.

III. Mitteilung.¹⁾

Heterogene Gleichgewichte bei Systemen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind.

Von WILHELM JANDER.

Mit 5 Figuren im Text.

Nach der GIBBS'schen Phasenregel ist bei allen Reaktionen, bei denen weder Gase noch Flüssigkeiten auftreten, zu erwarten, daß „Gleichgewichte“, d. h. das Nebeneinanderbestehen der einzelnen Komponenten und der Reaktionsprodukte, nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und bei einem ganz bestimmten Druck vorkommen, aber nur, wenn keine Mischkristalle auftreten. Das letztere wird bei einfacher Verbindungsbildung kaum möglich sein; denn gewöhnlich sind Stoffe, wie basische und saure Oxyde und deren Verbindungen zu verschieden in ihrem Kristallhabitus und Kristallaufbau, um zu Mischkristallen zu neigen. Der Gleichgewichtspunkt, vergleichbar mit dem Tripelpunkt im Einstoffsystem, kann, wie TAMMANN²⁾ ableitete, nur dann zustandekommen, wenn die Summe der molaren Energien aufgehoben wird von der Summe der Änderungen der Molwärmen mit der Temperatur. Ein solcher Gleichgewichtspunkt ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Eine Untersuchung wird sehr erschwert, da solche Systeme sehr selten sind und dann die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist.

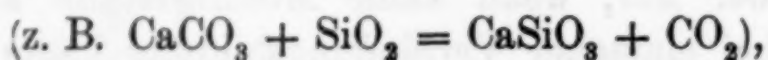
Tritt Mischkristallbildung auf, und das ist möglich bei Säureplatzwechsel (z. B. $\text{CaO} + \text{SrSiO}_3 = \text{SrO} + \text{CaSiO}_3$), so kann nach der Phasenregel folgendes eintreten: Bilden sich nur zwischen zwei Stoffen lückenlose Mischkristalle (z. B. CaSiO_3 und SrSiO_3), so sind die Reaktionsteilnehmer nebeneinander beständig, es muß aber in dem Mischkristall bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis herrschen, welches von der Wärmetönung

¹⁾ I. Mitteilung, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 1; II. Mitteilung, *Z. l. c.* 166 (1927), 31.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1926), 21.
Z. anorg. u. allg. Chemie. Bd. 168.

der Reaktion abhängt und bei stärkeren Reaktionswärmen fast vollkommen nach der einen Seite verschoben sein wird. Erscheint noch eine lückenlose Mischkristallreihe (z. B. außer CaSiO_3 — SrSiO_3 noch CaO — SrO), so müssen dieselben Beziehungen herrschen wie bei den von LORENZ¹⁾ untersuchten Gleichgewichten von Metallen und ihren Chloriden im Schmelzfluß. Zu jedem Konzentrationsverhältnis in dem einen Mischkristall gehört ein bestimmtes Verhältnis in dem anderen. Auch hier werden die Gleichgewichte stark nach der Seite verschoben sein, nach der Wärme entwickelt wird. Sie sind ebenfalls noch nicht bekannt. Dem Auffinden des Gleichgewichtes wird die Reaktionsträgheit bei solchen Systemen, die nur eine geringe Wärmeentwicklung besitzen, sehr im Wege stehen.

Anders ist es bei solchen Systemen, die mit einem Auftreten von Flüssigkeit oder Gas verbunden sind. Umsetzungen, bei denen Flüssigkeiten entstehen, sollen hier nicht behandelt werden, da wir dann nicht mehr von einer Reaktion im festen Zustande sprechen können. Entwickelt sich bei der Reaktion ein Gas



so sind die drei festen Stoffe nebeneinander beständig, es kommt aber jeder Temperatur ein besonderer Gasdruck zu. Sie sind theoretisch ebenso zu behandeln, wie die Dissoziation fester Stoffe in ein anderes festes Molekül und in ein Gas



Aus der Wärmetönung der Reaktion muß man nach der NERNSTschen Näherungsformel die Gleichgewichtskurve im p - T -Diagramm ausrechnen können und umgekehrt.

Die Untersuchung solcher heterogener Gleichgewichte ist für die Mineralogie nicht ganz unwichtig. Schon V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ weist darauf hin, daß [man aus ihrer Kenntnis wichtige Schlüsse über Druck und Temperatur bei der Bildung mancher Gesteine durch Kontaktmetamorphose ziehen kann.

Eine Methode, wie man solche Gleichgewichte, bei denen als Gas Kohlensäure auftritt, bestimmen kann, soll an dem Beispiel $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ beschrieben werden. Es kam darauf

¹⁾ z. B. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 131 (1923), 247; 134 (1924), 105; 137 (1924), 204; 138 (1924), 285.

²⁾ *Vid. Selsk. Skr. math.-nat. Kl.* 1912; *Zbl.* 1914 I, 290.

an, zu untersuchen, ob dieses überhaupt faßbar ist, ob die Einstellung des Gleichgewichts schnell genug stattfindet und ob die Anwendung der NERNST'schen Näherungsformel möglich ist. Die Untersuchung hat diese Fragen bestätigt.

Die Methode.

Wie Überschlagsrechnungen ergaben, zeigten sämtliche Systeme, die in Frage kamen, bei den Temperaturen, bei denen eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist, einen Druck oberhalb einer Atmosphäre. Es mußte also eine Apparatur gebaut werden, die diesen Verhältnissen entsprach, die also bei höheren Drucken und Temperaturen bis etwa 1000° gestattet, Gleichgewichte dynamisch oder statisch zu erfassen.

Das Prinzip der Methode war folgendes: An einer wagerechten Feder, die an dem freibeweglichen Ende einen kleinen planparallelen Spiegel trug, hing mittels eines längeren Platindrahts ein Platintiegelchen, der frei in einem elektrisch geheizten Ofen schwebte und das Reaktionsgemisch enthielt. Alles befand sich in einer geeigneten Druckapparatur. Der Spiegel konnte dabei durch ein Glasfenster beobachtet und seine Veränderungen und damit die Gewichtsschwankungen des Tiegels mit Hilfe von Fernrohr und Skala bestimmt werden. Ist nun bei einer Temperatur des Tiegels der Druck in der Apparatur kleiner, als dem Gleichgewichtsdruck entspricht, so muß sich Gas entwickeln, der Tiegel also leichter werden. Umgekehrt muß bei zu hohem Druck durch Gasaufnahme der Tiegel schwerer werden. Auf diese Weise läßt sich das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur „einkästeln“. Andererseits kann man auch so verfahren, daß man bei konstantem Druck langsam die Temperatur erhöht; dann muß unterhalb der Gleichgewichtstemperatur das Gewicht des Tiegels zunehmen, oberhalb abnehmen. Der Punkt, an dem keine Gewichtsänderung stattfindet, ist der gesuchte Gleichgewichtspunkt. Das erstere Verfahren ist genauer, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Drucken mißt.

Die Apparatur.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 1 verzeichnet. Sie ist bis auf den Aufbau (b), der die Einrichtung der Federwage enthält, einer Druckapparatur nachgebildet, die von BOEKE und EITEL¹⁾

¹⁾ A. STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie IV, S. 414.

zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen benutzt wurde. In dem gußeisernen Gefäß (a) befand sich der elektrische Ofen (c), dessen Zuführungen einerseits durch (a) selbst, andererseits durch die isolierte drucksichere Durchführung (d) bewerkstelligt wurde. Der Ofen muß gut zentriert und senkrecht aufgebaut sein, damit der Platintiegel (e), der mit Platinfaden (f) 0,261 g wog, frei schwingen kann. Die Temperatur wurde durch ein Platin-Platin-Rhodium-element (n) gemessen, dessen Enden genau wie bei (d) isoliert und druckfest durch (a) zur kalten Lötstelle gingen (in der Figur nicht eingezeichnet). Das Manometer (g) zeigte den Druck in der Apparatur an.

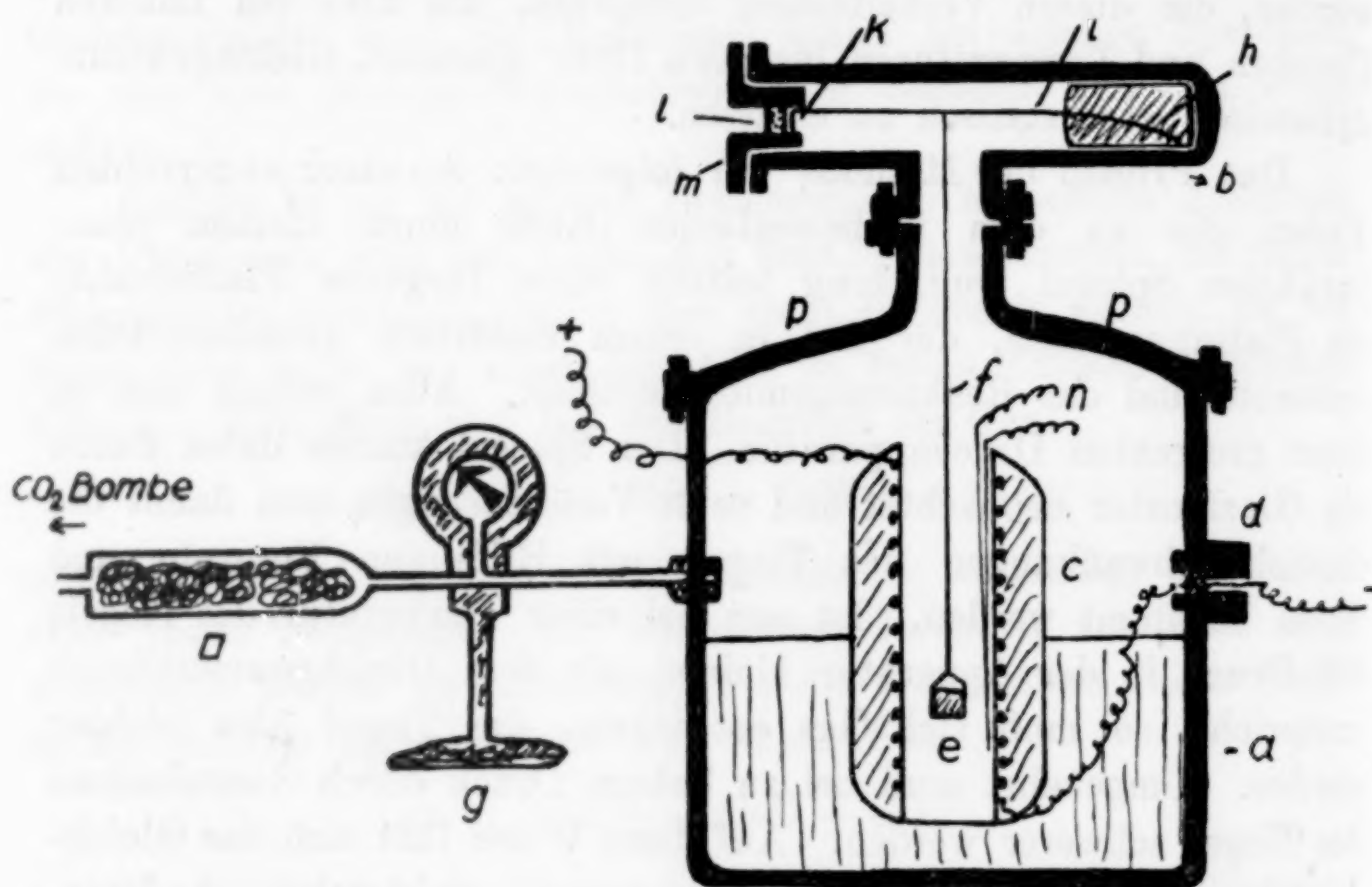


Fig. 1.

In dem Aufbau (b) befand sich ein kleiner Blechzylinder (h), an dessen innerer Seite die Federwage (i) angelötet war. Durch kleine Verschiebungen des Zylinders konnte die Federwage so eingestellt werden, daß sowohl der Platintiegel frei schwang, als auch der kleine Spiegel (k) etwa senkrecht vor das Glasfenster (l) zu stehen kam. Durch den Spiegel (k) wurde mittels Fernrohr mit Fadenkreuz eine Skala beobachtet. Die Entfernung beider von dem Spiegel und die Stärke der Feder (i) waren so bemessen, daß Gewichtsänderungen von einem Milligramm eine Verschiebung der Skala um 0,5 cm ausmachten. Bei dem System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ kamen etwa 0,6 g zur Anwendung, woraus sich berechnet, daß noch eine Umsetzung von 0,5 % gut bestimmt werden konnte.

Die ersten Versuche ergaben, daß die Bombenkohlensäure zu feucht war, wodurch bei dem Einlassen des Gases der Spiegel und das Glasfenster stark beschlug. Aus diesem Grunde wurde zwischen Kohlensäuerbombe und Manometer ein starkwandiges Eisenrohr (o) mit Chlorcalcium gesetzt; außerdem befand sich noch in dem Aufbau (b) ein kleines Gefäß mit Chlorcalcium.

Die Prüfung der Federwage auf Änderungen des Nullpunktes mit Druck und Temperatur ergab, daß sowohl Druck- als auch Temperaturerhöhung den Tiegel scheinbar leichter macht. Die Änderungen stellen sich aber sehr schnell und reproduzierbar ein. Bei konstantem Druck und Temperatur bleibt auch die Wage fast völlig konstant stehen, wenn keine wirklichen Gewichtsveränderungen der Substanz eintraten. Außerdem betrugen die Verschiebungen des Nullpunktes bei Erhöhung des Druckes um eine Atmosphäre bzw. der Temperatur um 100° nur etwa 1 mm.

Die Fehlerquellen.

Der größte und fast nur ins Gewicht fallende Fehler besteht in der Temperaturmessung, da das Thermoelement nicht mit der Substanz in Berührung stand. Bei gewöhnlichem Druck war zwischen dem Thermoelement und der Stelle, an der der Platintiegel sich befand, ein Temperaturgefälle von 3—5° bei etwa 400° und von 6—8° bei etwa 700°. Dieses muß bei höheren Drucken etwas größer gewesen sein, hervorgerufen in der Hauptsache durch Konvektionsströmungen, die kältere Gase dauernd in den Ofen treten läßt. Die Temperaturdifferenz konnte hier nur geschätzt werden. Die dabei anzubringende Korrektur wird aber gestützt durch Aufnahme des Kohlensäuredruckes von CdCO_3 .

Das Gleichgewicht $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$.

Da es darauf ankam, zunächst diese Methode auszuprobieren, wurde die Dissoziation von CdCO_3 bei höheren Drucken bestimmt. Sie wurde gewählt, weil sie bei bequemen Temperaturen liegt und von ANDRUSSOW¹⁾ recht genau bis etwas über eine Atmosphäre ermittelt worden ist, woraus er die einzelnen Konstanten der NERNSTschen Näherungsformel

$$\log p = - \frac{Q_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{2}{4,571} T + 3,2$$

¹⁾ Z. phys. Chem. 115 (1925), 273.

berechnet hat. Q_0 ergibt sich dabei in Übereinstimmung mit den theormochemischen Daten zu 21 500 cal und ϵ zu 0,003 435. Wenn die beiden Konstanten hier ebenfalls gefunden werden, kann damit auf die Zuverlässigkeit der angewandten Methode geschlossen werden.

CENTNERZWER und ANDRUSSOW¹⁾ zeigten, daß CdCO_3 anfangs beim Erhitzen kurz über den Gleichgewichtspunkt nur äußerst langsam zerfällt, daß aber die Zersetzungsgeschwindigkeit stark ansteigt, wenn sich ein Teil CdO gebildet hat. Aus diesem Grunde wurde von Anfang an von einem teilweise zersetzten CdCO_3 ausgegangen. Etwa 0,6 g kamen zur Anwendung.

Die Bestimmung der einzelnen Kohlensäuredrucke erfolgte teilweise bei konstantem Druck und veränderlicher Temperatur, teilweise bei gleichbleibender Temperatur und veränderlichem Druck. Steigert man im ersten Fall langsam die Temperatur, so muß, solange man sich unterhalb Gleichgewichts befindet, die Reaktion nach der CdCO_3 -Seite vorstatten gehen; die Substanz erfährt eine Gewichtszunahme. Diese hört auf, sobald die Gleichgewichtstemperatur erreicht ist, um sich oberhalb dieser in eine Gewichtsabnahme umzukehren. Läßt man jetzt bei demselben Druck die Temperatur langsam fallen, so muß zunächst weiter Kohlensäure entwickelt und damit die Substanz leichter werden. Von der Gleichgewichtstemperatur an abwärts nimmt das Gewicht wieder zu.

Tabelle 1.

$p = 15,7$ Atmosphären.

Zeit Minuten	Temp. °C	Skal. cm	Zeit Minuten	Temp. °C	Skal. cm
1. Steigende Temperatur					
⋮	⋮	⋮	20	510	65,7
10	409	64,5	21	515	65,2
11	420	64,6	22	520	64,9
12	430	64,7	2. Fallende Temperatur		
13	440	64,9	23	510	64,3
14	450	65,1	24	500	63,9
15	460	65,5	25	490	63,95
16	471	65,8	26	480	64,1
17	480	65,95	27	470	64,3
18	490	66,0	28	460	64,6
19	500	65,95	⋮	⋮	⋮

Gleichgewichtstemperatur: $493^\circ - 13^\circ = 480^\circ$.

¹⁾ Z. phys. Chem. 111 (1924), 79.

Diese Verhältnisse können natürlich nur herrschen, wenn dafür gesorgt wird, daß stets sämtliche festen Phasen, also hier CdCO_3 und

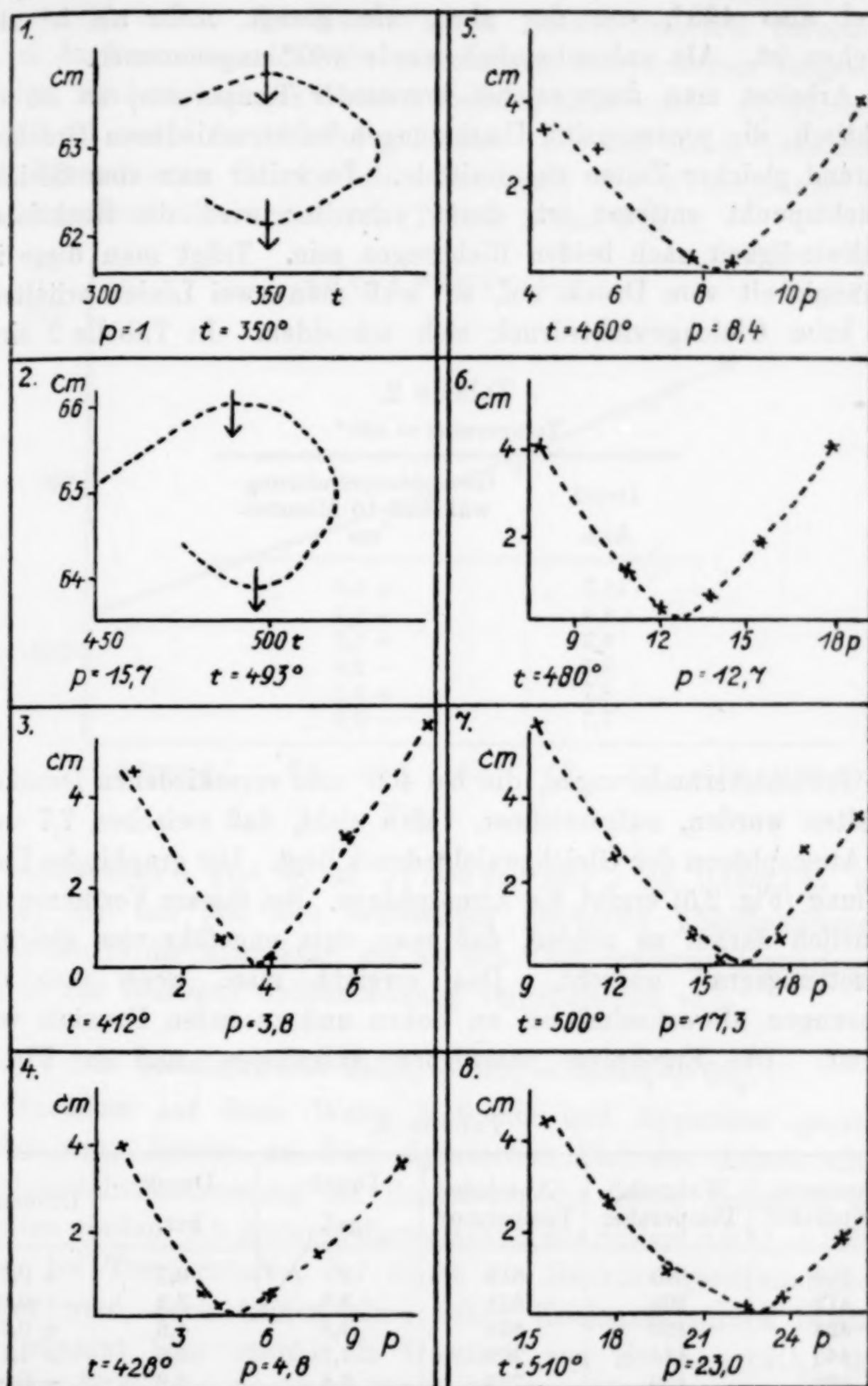


Fig. 2.

CdO , vorhanden sind. Als Beispiel möge die Aufnahme des Gleichgewichtspunktes bei 15,7 Atmosphären dienen. In Tabelle 1 und

Fig. 2,2 sieht man, daß bei wachsender Temperatur die Gleichgewichtstemperatur sich zu 490° , bei fallender zu 496° ergibt, im Mittel also 493° , von der aber, wie gesagt, mehr als 5° abzuziehen ist. Als wahrscheinlich wurde 480° angenommen.

Arbeitet man dagegen bei konstanter Temperatur, so ist es praktisch, die prozentualen Umsetzungen bei verschiedenen Drucken während gleicher Zeiten zu ermitteln. Je weiter man vom Gleichgewichtspunkt entfernt ist, desto schneller wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach beiden Richtungen sein. Trägt man diese in Abhängigkeit vom Druck auf, so muß man zwei Linien erhalten, die beim Gleichgewichtsdruck sich schneiden. In Tabelle 2 sind

Tabelle 2.
Temperatur = 460°

Druck Atm.	Gewichtsveränderung während 10 Minuten cm
11,7	+ 3,0
4,4	- 3,4
9,7	+ 1,3
5,7	- 2,8
8,7	+ 0,2
7,7	- 0,3

die Gewichtsveränderungen, die bei 460° und verschiedenen Drucken erhalten wurden, aufgezeichnet. Man sieht, daß zwischen 7,7 und 8,7 Atmosphären der Gleichgewichtsdruck liegt. Die graphische Darstellung (Fig. 2,5) ergibt 8,4 Atmosphären. Bei diesem Verfahren ist natürlich darauf zu achten, daß man stets ungefähr vom gleichen Zersetzungsgrad ausgeht. Das erreicht man, wenn man die Messungen abwechselnd bei zu hohen und zu tiefen Drucken vornimmt. Die Ergebnisse sämtlicher Aufnahmen sind in Fig. 2

Tabelle 3.

Gemessene Temperatur	Wahrsch. Temperatur	Absolute Temperatur	Druck gef.	Druck ber.	Differenz
350	345	618	1	0,7	+ 0,3
412	405	678	3,8	3,2	+ 0,6
428	420	693	4,8	4,6	+ 0,2
445	436	709	7,7	6,6	+ 1,1
460	450	723	8,4	8,9	- 0,5
480	468	741	12,7	13,1	- 0,4
493	480	753	15,7	16,0	- 0,3
500	487	760	17,3	19,3	- 2,0
510	496	769	23,0	22,9	+ 0,1

und Tabelle 3 zusammengestellt. Mit Hilfe der so ermittelten Abhängigkeit des Kohlensäuredruckes von der Temperatur wurden die Konstanten Q_0 und ϵ der NERNST'schen Näherungsformel berechnet. Dabei durften aber nicht die gemessenen Temperaturen eingesetzt werden, sondern kleinere Werte (Tabelle 3, 2. Kolonne). Q_0 wurde zu 22 050 cal und ϵ zu 0,00 384 gefunden. Die mit diesen Konstanten zurückgerechneten Drucke fallen innerhalb der Fehlergrenze mit den experimentellen zusammen (Tabelle 3 und Fig. 3).

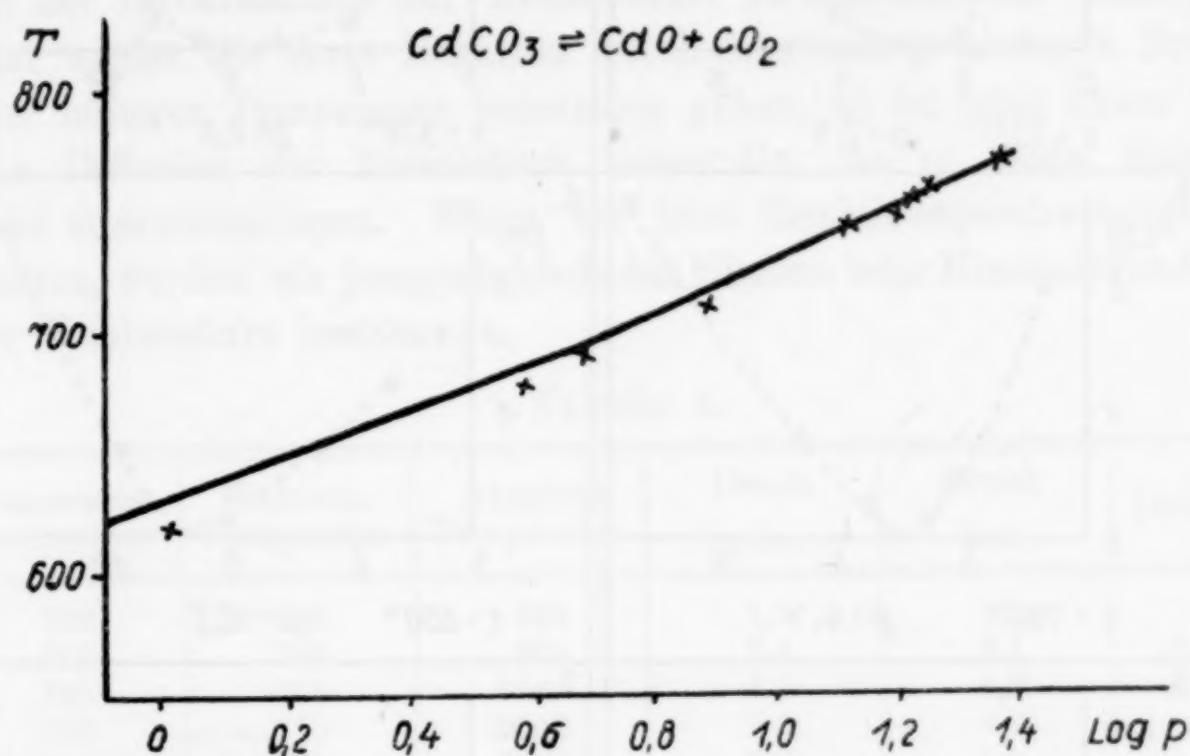


Fig. 3.

ANDRUSSOW¹⁾ gibt Q_0 zu 21 500 cal und ϵ zu 0,003 435 an, Werte, die mit den hier ermittelten genügend übereinstimmen. Damit dürfte die Korrektur, die an den Temperaturen anzubringen war, in der richtigen Größenordnung vorgenommen sein.

Das Gleichgewicht $BaCO_3 + SiO_2 = BaSiO_3 + CO_2$.

Nachdem auf diese Weise Methodik und Apparatur geprüft worden war, konnte zu dem eigentlichen Ziel der Arbeit, einer Gleichgewichtsbestimmung bei Reaktionen im festen Zustande, geschritten werden. Als geeignet dazu erschien das System $BaCO_3 + SiO_2$, da es bei Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit meßbar wird, noch keinen allzu hohen Kohlensäuredruck besitzt. Als Präparat kam sowohl ein Gemisch von $BaCO_3 + SiO_2$, das zu etwa 50 % im trocknen Zustande umgesetzt war, als auch $BaSiO_3$, das durch Fällung von Wasserglaslösung durch $BaCl_2$ erhalten

¹⁾ l. c.

war, zur Anwendung. Die Umsetzungsgeschwindigkeit bei BaSiO_3 ist aber eine sehr geringe, da es beim Erhitzen sehr stark zusammen-

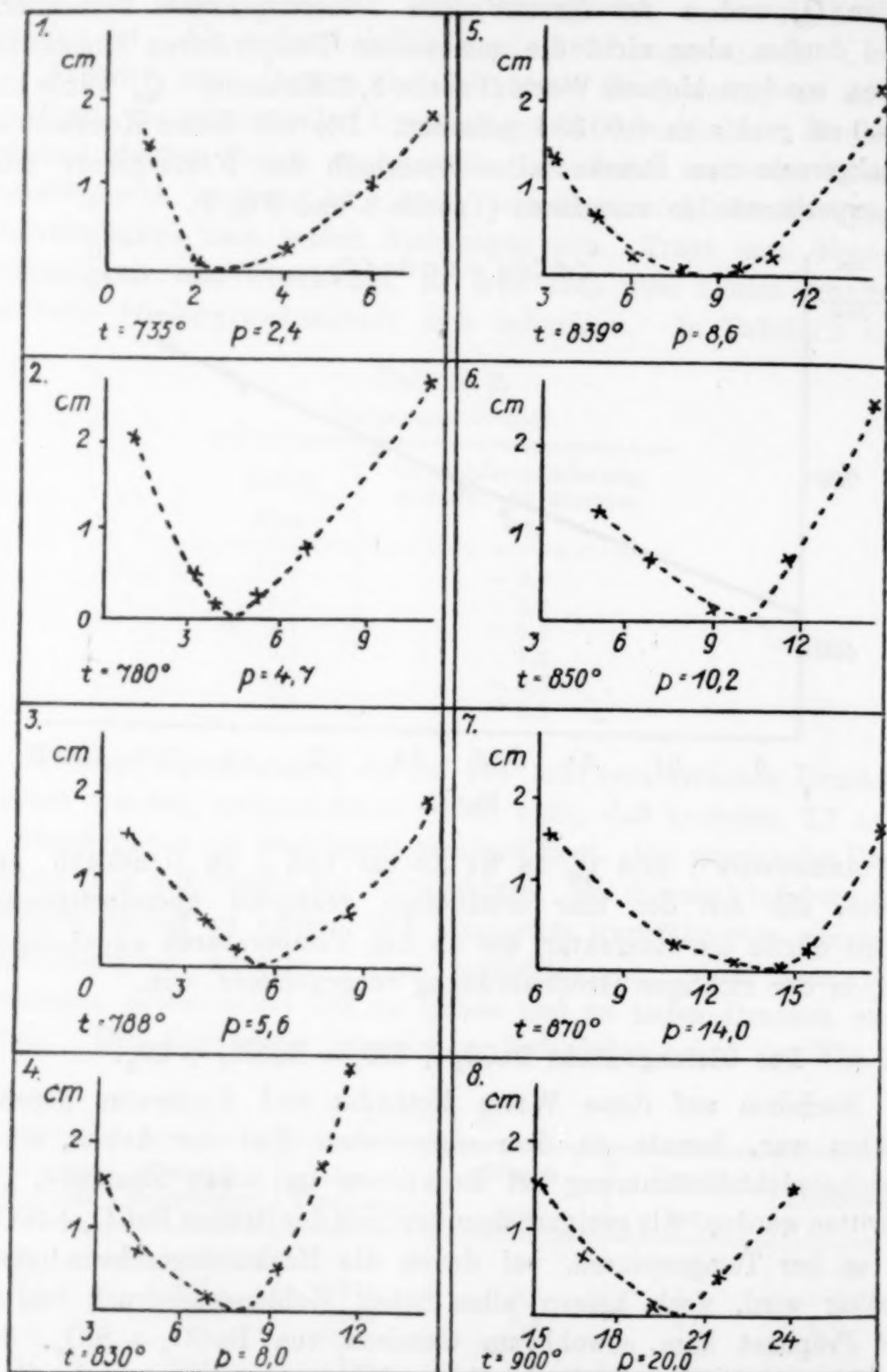


Fig. 4.

backte, und dadurch eine Diffusion der Kohlensäure in das Innere der Körner sehr erschwert wurde. Es konnte aber trotzdem

wenigstens qualitativ der Nachweis erbracht werden, daß man zu denselben Ergebnissen gelangt wie bei dem Gemisch $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen aufgenommen wurden, waren hier sehr viel größer als die, die man bei den eigentlichen Umsetzungsgeschwindigkeiten erhalten hatte.¹⁾ Das ist sehr verständlich; denn ist erst einmal durch Diffusion der Kieselsäure das Silicat entstanden, so braucht bei der Rückreaktion nur Kohlensäure zu diffundieren. Läßt man jetzt wieder die erste Reaktion durch Anwendung niederen Druckes oder höherer Temperatur vonstatten gehen, so ist jetzt kaum mehr eine Diffusion der Kieselsäure notwendig, da ja beide Moleküle nahe zusammenliegen. Wenn wir jetzt Reaktionsgeschwindigkeiten messen, werden wir hauptsächlich das Hinaus- oder Hineindiffundieren der Kohlensäure bestimmen.

Tabelle 4.

Gemessene Temperatur	Wahrsch. Temperatur	Absolute Temperatur	Druck gem.	Druck ber.	Differenz
700	690	963	1,0	1,0	0
735	725	998	2,4	2,1	+ 0,3
780	768	1041	4,7	4,2	+ 0,5
788	775	1048	5,6	4,7	+ 0,9
800 ¹	785	1058	7,0	5,5	+ 1,5
830	815	1088	8,0	8,7	- 0,7
839	824	1097	8,6	9,9	- 0,7
850	832	1109	10,2	11,7	- 1,5
870	852	1125	14,0	14,6	- 0,6
900	880	1153	20,0	21,0	- 1,0

¹ Ausgangsmaterial: BaSiO_3 .

Die Messungen erfolgten in der gleichen Weise wie beim CdCO_3 . Die Fig. 4 zeigt das Ergebnis in graphischer Darstellung, während in Tabelle 4 die Gleichgewichtspunkte zusammengestellt sind. Unter „Wahrscheinliche Temperatur“ ist wieder die Korrektur an die gemessene Temperatur, die durch den Abstand des Thermoelementes von der Substanz bedingt ist, angebracht. Die Gleichgewichtskurve läßt sich nach der NERNST'schen Näherungsformel berechnen, wobei $Q_0 = 34\,000$ cal und $\varepsilon = 0,0031$ anzusetzen sind. Die theoretischen Drucke sind nicht sehr verschieden von den gefundenen, wie aus den letzten Reihen der Tabelle 4 und aus der Fig. 5 zu sehen ist.

Die Wärmetönung beim Ersatz der Kohlensäure durch die Kieselsäure beträgt danach rund $- 34$ kcal beim absoluten Nullpunkt.

¹⁾ s. Mitteilung I, l. c.

LE CHATELIER¹⁾ hat die Wärmetönung nach einer sehr rohen Methode zu 41 kcal bei Zimmertemperatur gefunden. Der Fehler bei seinen Messungen beträgt mindestens 5 kcal. Es kann daraus geschlossen werden, daß der von mir bestimmte Wert große Wahrscheinlichkeit besitzt, und daß damit die ermittelte Gleichgewichtskurve nicht sehr weit von der tatsächlichen entfernt liegt. Der Nachweis eines Gleichgewichts bei Reaktionen im festen Zustande, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind, konnte danach also erbracht werden.

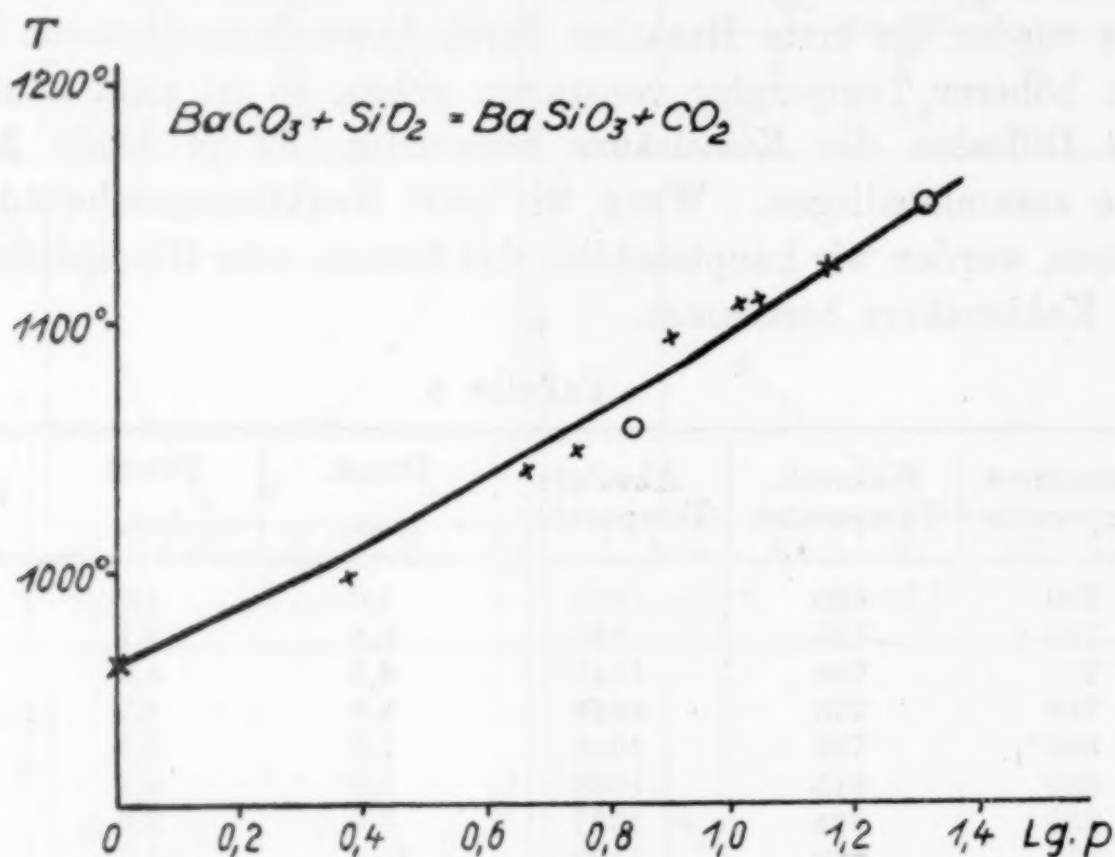


Fig. 5.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. DIMROTH an dieser Stelle für das große Interesse, das er sowohl dieser als auch den beiden vorhergehenden Arbeiten entgegenbrachte, und für die stets gerne überlassenen Mittel seines Instituts meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem damit verbundenen Japanausschuß danke ich ebenfalls für die mir gewährte Hilfe.

¹⁾ H. LE CHATELIER, *Kieselsäure und Silicate*, S. 42.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Zur Kenntnis der Diffusionskoeffizienten und der Ionenbeweglichkeiten.

Von E. N. GAPON.

Zwischen den Diffusionskoeffizienten und einigen die Moleküle charakterisierenden Eigenschaften wurden folgende Gesetzmäßigkeiten festgestellt:

$D \sqrt{M} = \text{const.}$ (RIECKE, THOVERT, EULER, WALDEN).

$D \varrho = \text{const.}$ (EINSTEIN, HERZOG),

wobei D den Diffusionskoeffizient, M das Molekulargewicht des diffundierenden Stoffs, ϱ den Radius des Moleküls des diffundierenden Stoffs darstellen.

Tabelle 1. Assoziierte Stoffe.

	D	n	$D \sqrt{n}$
Methylalkohol	1,37	6	3,36
Äthylalkohol	1,11	9	3,33
Propylalkohol	0,98	12	3,39
Butylalkohol	0,88	15	3,41
Amylalkohol	0,88	18	3,73
Allylalkohol	0,99	10	3,13

Tabelle 2. Nichtassoziierte Stoffe.

	D	n	$D \sqrt{n}$
Harnstoff	1,01	8	2,86
Urethan	0,87	13	3,14
Phenol	0,80	13	2,88
Glycerin	0,79	14	2,96
Hydrochinon	0,73	14	2,73
Resorcin	0,75	14	2,81
Pyrogallol	0,66	15	2,56
Glykose	0,57	24	2,79
Antipyrin	0,57	26	2,91
Mannit	0,55	26	2,80
Maltose	0,41	47	2,81
Lactose	0,41	47	2,81
Raffinose	0,355	66	2,88

Außer den obenerwähnten Regeln kann man noch folgende Regeln formulieren:

$$D\sqrt{n} = \text{const.}, \quad (1)$$

dabei ist n die Atomzahl des Moleküls. Tabellen 1 und 2 enthalten die Angaben, die THOVERT¹⁾ bei der Untersuchung in Wasser bei 18° erhalten hat.

R. LORENZ²⁾ stellte die Regel fest, welche die Abhängigkeit zwischen der Ionenbeweglichkeit u bei 25° und der Zahl der Atome n angibt:

$$\frac{1}{u} = 0,012 + 0,00066 n.$$

Auf empirischem Wege läßt sich eine andere, einfachere Regel bestimmen:

$$u\sqrt{n} = \text{const.}, \quad (2)$$

die auf 100 Ionen (vgl. Tabelle 3) erprobt ist, wobei die Mittelwerte der Ionenbeweglichkeiten nach R. LORENZ³⁾ angeführt sind.

Tabelle 3.

n	u	$u\sqrt{n}$	n	u	$u\sqrt{n}$	n	u	$u\sqrt{n}$
5	74,80	167,3	19	44,80	195,3	33	28,20	162,0
6	52,00	127,4	20	39,32	175,8	35	28,30	167,4
8	61,20	173,1	21	36,00	165,0	38	24,60	151,6
10	56,70	179,3	22	36,85	172,8	41	24,60	157,5
11	47,57	157,8	23	36,48	175,0	44	24,88	165,0
12	45,45	157,4	24	33,23	162,8	48	24,87	172,3
13	45,60	164,4	26	35,10	179,8	50	22,50	159,1
14	44,97	168,3	27	31,70	164,7	51	26,90	192,1
15	42,10	163,0	29	30,93	166,6	52	25,80	171,6
17	39,66	163,5	30	32,77	179,5	Mittelwert		166,8
18	34,39	145,9	32	29,75	168,3			

In Tabelle 3 haben fast ausschließlich organische Ionen Aufnahme gefunden. In Tabelle 4 sind die Werte angeführt, welche die komplexen Ionen charakterisieren.⁴⁾

Daher ergibt sich für die aus einem Atom des Metalls bestehenden Ionen folgende Formel:

$$u\sqrt{n} = 154,0, \quad (3)$$

woraus sich n bestimmen läßt:

$$n = \left(\frac{154}{u} \right)^2. \quad (4)$$

¹⁾ THOVERT, *Compt. rend.* 135 (1902), 579.

²⁾ RICH. LORENZ, *Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit*, S. 79 (1922).

³⁾ RICH. LORENZ, *l. c.*, S. 77.

⁴⁾ RICH. LORENZ u. POSEN, *l. c.*, S. 92.

Tabelle 4.

Ion	n	u	$u\sqrt{n}$	Ion	n	u	$u\sqrt{n}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$	25	31,4	157,0	Coen_3^{+++}	37	22,5	136,9
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{++}$	22	34,0	159,5	$\text{cis-Coen}_2(\text{NH}_3)_2^{+++}$.	33	24,8	142,5
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++}$	22	31,6	148,2	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{++}$	17	37,8	155,8
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{++}$	24	31,7	155,8	Pten_2^{++}	25	32,0	160,0
$\text{cis-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$.	23	34,1	163,5	$\text{trans-PtPy}_2(\text{NH}_3)_2^{++}$	31	25,8	143,6
$\text{trans-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$	23	34,6	165,9	PtPy_4^{++}	45	21,0	140,9
$\text{CoPy}_4\text{Cl}_2^+$	47	(25)	171,4	NH_4^+	5	73,9	165,2

Diese Gleichung gestattet die Anzahl der Atome zu bestimmen, woraus sich die komplexen Ionen zusammensetzen, wenn die Ionenbeweglichkeit gegeben ist. Wären die aus einem Atom bestehenden Ionen in Wasserlösungen nicht hydratisiert, so wäre ihre Beweglichkeit gleich 154—166.¹⁾ Da indessen ihre Beweglichkeit bedeutend kleiner ist, so haben wir dies der Bildung der hydratisierten Ionen — Aquoionen — zuzuschreiben. Die Anzahl der in der ersten Koordinationszone gebundenen Wassermoleküle wird offenbar gleich sein:

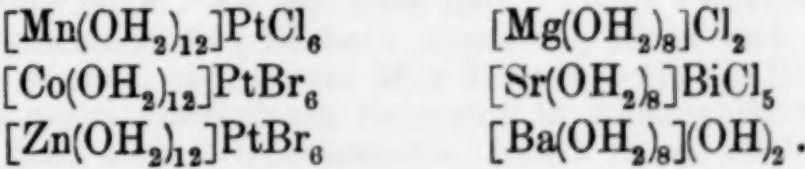
$$m = \frac{n - 1}{3} .$$

In Tabelle 5 sind die Werte der Hydratation der elementaren Ionen in unendlich verdünnten Lösungen gegeben (runde Zahlen).²⁾

Tabelle 5.

Ion	u	m	Ion	u	m
Li	42,3	5 H ₂ O	Mg	30,8	9 H ₂ O
Na	52,3	3 H ₂ O	Ca	29,8	9 H ₂ O
K	74,9	1 H ₂ O	Sr	29,8	9 H ₂ O
Rb	78,0	1 H ₂ O	Ba	31,9	8 H ₂ O
Cs	78,1	1 H ₂ O	Cu	27,2	11 H ₂ O
Tl	73,6	1 H ₂ O	Zn	27,2	11 H ₂ O
Ag	62,7	2 H ₂ O	Cd	27,2	11 H ₂ O
Cl	74,5	1 H ₂ O	Co	25,4	13 H ₂ O
Br	77,5	1 H ₂ O	Fe	26,7	12 H ₂ O
J	76,4	1 H ₂ O	Mn	26,0	12 H ₂ O

Die gegebenen Resultate entsprechen im allgemeinen denjenigen Werten, die durch die zuverlässigsten Methoden ermittelt worden sind. Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß die gefundenen Werte der Hydratation der zweiwertigen Ionen der Formel einiger festen Hydrate entsprechen, z. B.:



¹⁾ Ausnahme: H- und OH-Ionen.
²⁾ u hergenommen aus dem oben zitierten Buche von RICH. LORENZ, S. 97.

Für den Diffusionskoeffizient der binären Elektrolyte gibt W. NERNST die Gleichung (für 18° bestimmt):

$$D = 0,04485 \cdot \frac{uv}{u+v} [1 + 0,0034(t - 18)].$$

Daraus erhalten wir die Gleichung (3):

$$D = \frac{6,907}{\sqrt{n_K} + \sqrt{n_A}} \cdot [1 + 0,0034(t - 18)]. \quad (5)$$

Der Index „K“ und „A“ weist auf das Kation und das Anion hin. Sind n_K und n_A bekannt, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Salze aus den Hydratationswerten bestimmbar.

Charkow, Chemisches Laboratorium des Instituts für Volksbildung.

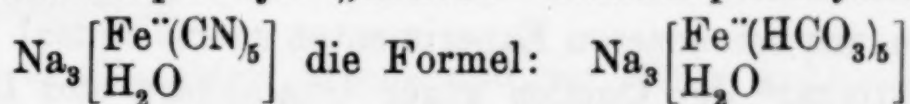
Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1927.

Über „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen.

Von A. SIMON und K. KÖTSCHAU (nach Versuchen von G. BUSS.).

In dieser Zeitschrift¹⁾ berichteten wir vor kurzem über „aktives“ Eisen, insbesondere über „aktive“ Ferrobicarbonate. In Fortsetzung dieser Versuche haben wir uns jetzt mit der „Aktivität“ der Eisensalze in Quellen beschäftigt.

Während BAUDISCH und WELO²⁾ aus ihren Versuchen und aus der balneotherapeutischen Erfahrung, daß frische Quellen wirksamer sind als gealterte und letztere „ohne äußere Veränderung“ an ihrer Heilkraft Einbuße erleiden, schlossen, daß die „Aktivität“³⁾ nur besonderen, frisch hergestellten und in Quellen vorhandenen, sehr labilen komplexen Eisenbicarbonaten oder Hydraten zukäme, denen man in Analogie zum HOFFMANN'schen ebenfalls gegen Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd „aktiven“ Natriumpentacyanaquoferroat,



zuschreiben müsse, und die schon im Verlauf von wenigen Minuten in gealterter „inaktive“ Salze übergingen, hatten wir mit Hilfe der Isonitrosoacetophenonreaktion⁴⁾ nachweisen können, daß der „aktive“ Zustand beim Eisen gegen Benzidin lediglich eine Funktion der Ferroionen schlechthin ist⁵⁾ und das „Inaktivwerden“ (Altern) stets

¹⁾ SIMON u. KÖTSCHAU, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 101; SIMON u. KÖTSCHAU, *Südd. Apothekerzeitung* Nr. 63, Jahrgang 1927.

²⁾ BAUDISCH u. WELO, *Naturw.* 13 (1925), 749; 14 (1926), 1005.

³⁾ Als Hauptkriterium für den „aktiven“ Zustand betrachten BAUDISCH u. WELO die Fähigkeit der Präparate, Benzidin bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd tiefblau färben (Peroxydase) und Wasserstoffperoxyd in Wasser und molekularem Sauerstoff (Katalase) zerlegen zu können.

⁴⁾ F. KRÖHNKE, *Ber.* 60 (1927), 527. Das Gas und Wasserfach 1927, Heft 22.

⁵⁾ Wir glauben, daß die Aktivität der komplexen Ferrosalze weniger auf einer Komplexwirkung, als auf der durch sekundäre Dissoziation entstandenen Ferro-Ionen beruht und in Übereinstimmung mit WIELAND (WIELAND und FRANKE, *L. Ann.* 457 [1] (1927), 1—70). Daß allerdings „das zweiwertige Eisen im Schutz eines Komplexes längere Zeit gegen die direkte Oxydationswirkung des Hydroperoxyds beständig bleibt, als das freie Ion“. Dafür sprechen Versuche, die wir mit den verschiedensten Zuckern angestellt haben und über die wir in Kürze berichten werden, ebenso wie über Versuche, die die Reaktionsfähigkeit von Ferrosalzen gegen molekularen Sauerstoff in Abhängigkeit vom Anion betreffen. [Siehe dazu auch E. STARKENSTEIN, *Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol.* 118 (1926), 131 ff., der auch im Körper von Hunden und Kaninchen die verschieden starke Wirkung von Ferrosalzen als abhängig vom Anion feststellt.]

dem Verschwinden der Ferroionen parallel geht, also entweder wasserunlösliche Ferroverbindungen oder wohl meistens durch Oxydation Ferriverbindungen ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) entstehen.¹⁾

Unsere Versuche²⁾ hatten weiter gezeitigt, daß „aktive“ Eisenbicarbonate in sauerstofffreien, geschlossenen Glas Ampullen, am Licht³⁾ aufbewahrt, auch nach Monaten noch positive Benzidinreaktion gaben und Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzten, daß diese Wirkung aber bei Zutritt von Sauerstoff in irgendeiner Form sehr bald verloren ging, und die Präparate durch Oxydation „inaktiv“ wurden.

Studien über die „Aktivität“ der natürlichen Quellen.

Um nun unsere Befunde auch an natürlichen Eisenquellen zu prüfen und das Altern und „Inaktivwerden“ derselben zeitlich zu verfolgen, haben wir die bekanntesten deutschen Eisensäuerlinge untersucht. Die gesamten, nachstehend aufgeführten Quellen wurden für uns besonders abgefüllt⁴⁾ und uns dann raschestens zugesandt, so daß das Wasser meistens schon einige Tage nach dem Abfüllen von uns untersucht werden konnte.

Es kam uns bei unseren Experimenten zuerst einmal nur darauf an, die „Aktivität“ der Quellen gegen Guajakharz und Benzidin in Gegenwart von H_2O_2 in Abhängigkeit von der Isonitrosoacetophenonreaktion, d. h. also der Gegenwart von Fe^{++} zu prüfen, und dabei das „Inaktivwerden“ (Altern) zeitlich zu verfolgen.

Die Versuchstechnik war dabei die folgende:

Sobald eine Sendung eingetroffen war, stellte man mit einer frisch aus den Flaschen entnommenen Probe nebeneinander die Benzidin-⁵⁾, Guajak- und Isonitrosoacetophenon-Reaktion an.⁶⁾ Drei

¹⁾ Siehe dazu W. SCHOELLER u. G. ROTHE, *Klin. Wochenschrift* 6 (1927), Nr. 8.

²⁾ K. KÖTSCHAU u. A. SIMON, Zur Frage der „Eisenaktivität“ und ihrer praktischen Bedeutung, *Münchener mediz. Wochenschrift* im Druck.

³⁾ W. HEUBNER, *Z. f. wiss. Bäderkunde* (1926), Heft 2.

⁴⁾ Den Badeverwaltungen, die uns alle das Untersuchungsmaterial kostenlos überließen, und unseren Einzelwünschen bzw. Abfüllung freundlicher Weise entgegen kamen, möchten wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank sagen. Insbesondere danken wir der Direktion der Thuma-Quelle für das Füllen von Ampullen zu Belichtungsversuchen.

⁵⁾ SIMON u. KÖTSCHAU, l. c.

⁶⁾ Den restlichen Inhalt der Flaschen ließen wir dann meist über Nacht stehen und führten morgens die gleichen Proben noch einmal aus. Dabei ergab sich, daß die stark eisen- und vor allem stark kohlensäurehaltigen Proben meist nach 10–12 Stunden noch schwache „Aktivität“ zeigten, während die

Tage später wurden die Proben mit einer zweiten Flasche Mineralwasser wiederholt und so fort. So haben wir die Veränderungen der Quellen, die in Flaschen abgefüllt waren, über mehrere Monate in Abhängigkeit von der Benzidin-, Guajak- und Isonitrosoacetophenon-Reaktion verfolgt. Als allgemeines Ergebnis sei vorausgenommen, daß auch bei den natürlichen Mineralwassern in Bestätigung unserer früheren Befunde Benzidin- und Isonitrosoacetophenon-Reaktion absolut parallel gehen, also auch in den natürlichen Wassern die Eisenaktivität gegen Benzidin eine Funktion der Ferroionen ist. Die Stärke und Dauer der „Aktivität“ war bei den einzelnen Quellen sehr verschieden, ebenso die Oxydationswirkung auf das Benzidin. Während bei manchen die Oxydation bis zum Benzidinblau ging und kürzere oder längere Zeit haltbar war, wurde das Benzidin von anderen sogar sofort in einen höher oxydierten, violettbraunen Farbstoff¹⁾ verwandelt, der sich bei wieder anderen erst als Endzustand nach einiger Zeit einstellte. Einige zeigten auch Manganaktivität. Für Stärke und Haltbarkeit der „Aktivität“ sind eine ganze Reihe von Faktoren maßgebend.

Ist die Quelle stark Eisen- und vor allem kohlensäurehaltig, so sind die Proben stark und an sich lange „aktiv“.

Die Haltbarkeit wird aber in erster Linie vom Abfüllen und vom Verschuß der Flaschen beeinflußt. Gut unterirdisch gefaßte und ohne Luft spundvoll gefüllte Flaschen sind bei gutem (luftdichten) Flaschenverschuß unbegrenzt haltbar und „aktiv“, wenn das Mineralwasser selbst nicht mit dem Verschußmaterial in Reaktion treten kann. Bei Korkverschuß besteht stets die Gefahr, daß die in den Quellen meist vorhandenen Sulfate reduziert und

„Aktivität“ der schwach eisen- und vor allem schwach kohlensäurehaltigen Wasser immer schon erloschen war. Stets war aber bei aktiven Proben auch die Isonitrosoreaktion auf Fe^{++} positiv. War sie dagegen erloschen, so war auch die Benzidinprobe negativ. Man sieht also auch hier wieder deutlich, daß die „Aktivität“ auch der natürlichen Quellen gegen Benzidin eine Funktion der Ferroionen ist. Sind die Wasser stark kohlensäurehaltig, so verhindert die bei offenen Flaschen aus dem Wasser allmählich frei werdende Kohlensäure längere Zeit das Eindringen von Luft und Sauerstoff und die Proben sind nach 12 Stunden noch aktiv, enthalten die Mineralwasser dagegen nur wenig Kohlensäure, so tritt Luft sehr bald zum Flascheninhalt hinzu, oxydiert die Ferroionen, und diese Proben geben dann schon nach einigen Stunden negative Reaktion.

¹⁾ KURT NOACK, *Biochem. Zeitschr.* 183 (1927), 153.

nun das Eisen als Sulfid gefällt wird. Andererseits sind fast alle Korken, wie wir im Laufe der Untersuchung feststellen konnten, so durchlässig, daß auf längere Zeit Sauerstoff in die Flaschen hineindiffundiert und dort Trübungen und Fällungen durch Oxydation des Eisens und damit „Inaktivwerden“ veranlaßt.

Schlecht gefüllte Flaschen, wo sich über der Flüssigkeit noch ein größeres Gasvolumen befindet, werden sehr bald „inaktiv“, da meist der dann über der Flüssigkeit befindliche Sauerstoff ausreicht, um die verhältnismäßig geringen Mengen des Eisens in den Mineralwassern zu oxydieren.

Wie sehr guter Verschluß für Haltbarkeit und „Aktivität“ gegen Benzidin maßgebend ist, möge aus folgendem erhellen:

Bei der stark „aktiven“ Liebensteiner Quelle waren einige Flaschen schlecht verschlossen, denn sie ließen beim liegenden Lagern einige Tropfen des Inhalts durch den Korkverschluß austreten. Obgleich sämtliche Flaschen am gleichen Tage unter gleichen Bedingungen gefüllt und bei uns gelagert worden waren, gaben diese keine Benzidin- und auch keine Isonitrosoreaktion mehr. Sie unterschieden sich auch schon rein äußerlich durch eine starkbraune Trübung von den übrigen Proben. Es war kein Zweifel, daß hier durch den schlechten Verschluß Sauerstoff freien Zutritt gehabt hatte, und die Proben durch Oxydation inaktiv geworden waren, denn gut verschlossene Flaschen zeigten nicht nur zur selben Zeit, sondern auch noch Wochen später stark positive Benzidin- und Isonitrosoreaktion. Das bestätigt aber auch zu gleicher Zeit den Befund, daß das Altern auf Oxydation beruht, und auch hier die Ferroionen die Träger der „aktiven“ Eigenschaften sind. Würde die Alterung und das Inaktivwerden auf eine mit der Zeit eintretende Änderung der „aktiven“ Salze (etwa dem Zerfall der „aktiven“ komplexen Ferrobicarbonate von BAUDISCH und WELO) ohne Mitwirkung von Sauerstoff beruhen, dann hätten auch die gut verschlossenen Proben die gleiche Veränderung erleiden und inaktiv werden müssen. Ihre „Aktivität“ zu diesem Zeitpunkt und vor allem noch darüber hinaus nach mehreren Wochen wäre aber dann unverständlich.

Kurz eingegangen sei noch auf den verschiedenen Verschluß bei den einzelnen Quellen.

Ungeeignet ist der Verschluß mit kleinen, kurzen Korken, die dem Eindringen des Sauerstoffs nur wenig Widerstand entgegen-

setzen und einem so sauerstoffaffinen Körper wie Ferrobicarbonat¹⁾ auf die Dauer in keiner Weise vor der Oxydation schützen können. Ganz abgesehen davon, daß alle Korkverschlüsse durch Abgabe von organischer Substanz und eventuell Reaktion (z. B. Reduktion, siehe weiter oben) mit den Salzen der Mineralwasser deren Inaktivwerden herbeiführen können. Schon besser sind die Porzellan-Gummiverschlüsse in Art der Bierflaschenverschlüsse, die vielleicht von den in Gewinde einschraubbaren Hartgummiverschlüssen mit Gummiring noch etwas übertroffen werden. Beide haben aber den Nachteil, daß der Gummi wie der Kork direkt oder indirekt Reaktionen mit den Salzen der Quellen eingehen oder einleiten können, wobei stets zu berücksichtigen ist, daß die Eisenkonzentrationen in den Mineralwässern doch außerordentlich gering ist. Wenn lange, gute Weinkorken meist einen verhältnismäßig guten und für nicht allzu lange Zeiten auch sauerstoffdichten Verschuß bilden, so sind doch die Blechkapselverschlüsse mit einer kleinen Korkeinlage vorzuziehen, besonders, wenn der Kork mit Pergamentpapierplättchen gegen das Wasser abgesperrt ist. Bei weitem am besten ist nach unseren Versuchen aber dieser Blechkapselverschluß, wenn er an Stelle des Papier- ein Staniolblättchen trägt, wodurch neben einem tadellos luftdichten Verschuß auch die Nebenreaktionen des Korks mit dem Wasser umgangen werden. Wir möchten allen Heilquellen im Interesse derer, die durch eine Haustrinkkur Heilung suchen, empfehlen, ihre Flaschen mit diesem Verschuß zu versehen und letztere stets spundvoll zu füllen. Dabei hätte das Füllen als solches vom Boden der Flasche her mittelst eines bis auf den Boden der Flasche reichenden Röhrchens zu erfolgen. Eine weitere Forderung dabei wäre, die Flaschen stets kurze Zeit überlaufen zu lassen und direkt nach dem Füllen raschestens zu verschließen. Daß all diese Maßnahmen nur dann einen Zweck haben, wenn die Quellen gut unterirdisch gefaßt sind und nicht schon vorher mit der Luft in Verbindung kommen können, ist selbstverständlich.

¹⁾ Bei Bestrahlungsversuchen von Ferrobicarbonat mit Ultraviolett, über die wir in Kürze berichten werden, haben wir die Beobachtung gemacht, daß Ferrobicarbonat von allen Ferrosalzen am empfindlichsten auch mit geringsten Spuren Sauerstoff in anderen Gasen reagiert und ein ausgezeichnetes Waschmittel zur Erzielung sauerstofffreier Gase ist, welches sowohl Chromoacetat wie auch die Wirkung von erhitzten, reduzierten Kupferspiralen übertrifft. Versuche zur quantitativen Feststellung sind im Gange.

Wir glauben aber, daß bei Beachtung all dieser Vorschriften die Erfolge durch Trinkkuren mit Versandwasser nicht nur wesentlich verbessert, sondern überhaupt erst möglich werden.

Wie sehr es darauf ankommt, beim Eisenbicarbonat frische, nicht gealterte (oxydierte) Ferroionen enthaltende Proben dem Körper zuzuführen, haben wir bei subkutanen Injektionen bei Kaninchen¹⁾ feststellen können, wo die Verwendung nur wenig gealterter (oxydierter) Präparate zu schweren lokalen Gewebszerstörungen (Nekrosen) geführt und auch das Allgemeinbefinden der Tiere sehr beeinträchtigt hat. Im folgenden sind nun die Versuchsergebnisse mit den einzelnen Quellen der besseren Übersicht halber in Tabellen zusammengestellt. Dabei bedeuten + + +, daß die Reaktion sehr stark positiv schon mit geringsten Mengen, + +, daß sie stark positiv, + daß sie positiv, (+), daß sie schwach, aber noch erkennbar positiv, (+)?, daß sie fraglich waren.

Zur Ausführung der Reaktionen ist noch zu bemerken, daß die Benzidinreaktion stets mit einer 0,5%igen Lösung von „Benzidin zum Blutnachweis“ von MERCK in absolutem Alkohol ausgeführt wurde. Wir haben uns aber überzeugt, daß die Proben auch mit einer wäßrigen Benzidinlösung wie auch wäßrigen Benzidinchloridlösung Blaufärbung ergeben, jedoch waren die Färbungen bei dem alkoholischen Reagenz am intensivsten. Das verwandte Wasserstoffperoxyd war 0,1%ig, und wurde aus naheliegenden Gründen stets zuletzt zugesetzt. Wir beobachteten dabei noch, daß die Reaktion bei großen Eisenkonzentrationen und bei Zusatz zu großer Wasserstoffsuperoxydmengen gehemmt wird²⁾, bei längerem Schütteln mit Luft bei einigen Quellen auch ohne H_2O_2 schwach eintritt.

Das zur Reaktion verwandte Isonitrosoacetophenon (KAHLBAUM) wurde 2 mal aus Chloroform mit Petroläther umgefällt und dann in n/10-Lösung in Chloroform in Verbindung mit einer n/100-Dinatriumphosphat- bzw. Natriumcarbonatlösung verwandt. Das Guajakharz kam (große Stücke, nicht Pulver) in einer etwa 1%igen, alkoholischen Lösung mit der oben genannten 0,1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung zur Verwendung, die alle paar Tage erneuert wurde, da sie sich schnell verändert.

¹⁾ Über diese Versuche werden wir später an anderer Stelle berichten.

²⁾ s. a. WIELAND u. FRANKE loc. cit.

Experimentelles.

Bad Elster: Moritzquelle. Abgefüllt am 25. Mai 1927.

Die Flaschen haben Korkverschluß (lange Weinkorken) und sind spundvoll abgefüllt. Kohlensäuregehalt und Druck groß; der Sprudel selbst ist klar.

Datum	Benzidinprobe	Isonitroso- aceto- phenon- probe	Guajak- harzprobe	Bemerkungen
27. Mai	+++	++	++	
30. Mai	++	+	++	
1. Juni	+++	++	++	
4. Juni	+++	+++	+++	
8. Juni	+++	++	+++	
10. Juni	+++	++	+++	
14. Juni	+++	++	++	
18. Juni	+++	++	+++	
21. Juni	+++ wenig haltb.	++	+++	Inhalt klar, jedoch schwach gelb
29. Juni	+++ (haltbar)	++	+++	
5. Juli	+++	++	+++	
9. Juli	+++	+	++	
8. Sept.	+++	+	+++	
4. Okt.	++	++	nicht untersucht ¹⁾	

¹ Die am 4. Oktober angestellte Probe war einer am 8. September halb geleerten Flasche, die mit Kohlensäure gefüllt, wieder gut verkorkt worden war, entnommen.

Wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, hat die Quelle über 3 Monate ihre volle „Aktivität“ bewahrt, was in erster Linie dem spundvollen, guten Abfüllen (vor dem Abfüllen ließ man erst das in den Rohrleitungen befindliche Wasser ablaufen und füllte jetzt die Flaschen vom Boden her, so daß das einfließende Mineralwasser die atmosphärische Luft aus der Flasche verdrängte) sowie dem starken Kohlensäure- und Eisengehalt zuzuschreiben ist. Die Benzidinreaktion ist bei dieser Quelle lange Zeit (15') haltbar und geht allmählich in eine Violettbraunfärbung über. Diese Quelle dürfte mit der Thuma-, Liebensteiner-, Elisabeth-Quelle (Kreuznach) und dem Schwalbacher Stahlbrunnen die überhaupt stärksteisenaktive der untersuchten sein. Die Versuche wurden hier abgebrochen, da uns kein weiteres, gleich altes Material zur Verfügung stand. Immerhin zeigt diese nach mehr als 4 Monaten noch vorhandene Benzidinaktivität, daß kaum nur kurze Zeit beständige komplexe Ferrobicarbonate sie bedingen können, sondern daß einfach Ferroionen, wie die stets stark positive Isonitrosoacetophenon-Reaktion beweist, Träger der „Benzidinaktivität“ sind.

Kissinger Luitpoldsprudel. (Eisengehalt nach FRESSENIUS $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 0,09379 g Ltr.), abgefüllt am 25. Mai 1927. Durch Eintauchen in den Quellschacht.

Die Flaschen haben Porzellan-Gummiverschluß in der Art der Bierflaschenverschlüsse. Sie sind nur bis zum Hals gefüllt, so daß sich bei diesen kleineren Flaschen ein verhältnismäßig großes Luftvolumen über der Flüssigkeit befindet. Kohlensäuregehalt und Druck sind gering. Sämtliche Proben sind verfärbt und trüb. (Beim Umschütteln.)

Datum	Benzidinprobe	Isonitrosoaceto-phenonprobe	Guajakharzprobe	Bemerkungen
28. Mai	+++	+++	++	
30. Mai	++	++	++	
1. Juni	+	++	++	
4. Juni	—	—	—	1. Fl. Verschlußring schlecht
	+	+	+	2. Fl. geprüft
8. Juni	(+)	(+)	— ¹⁾	
10. Juni	—	—	(+)? ²⁾	
18. Juni	—	—	(+)?	Stark getrübt
	in alkal. Lsg. (+) Mn	—	— ³⁾	
4. Okt.	—	—	nicht untersucht	

¹⁾ und ²⁾ Hier wurden 3 Flaschen geprüft.

³⁾ Wieder mehrere Flaschen geprüft.

Aus diesen Versuchen geht hervor, wie wichtig richtiges Abfüllen und wie schädlich ein Luftraum über der Flüssigkeit ist, denn sämtliche Proben sind von vornherein getrübt und nicht sehr „aktiv“. Die „Inaktivität“ der am 4. Juni geprüften, ersten Flasche ist auf schlechteren Verschluß zurückzuführen und zeigt den engen Zusammenhang zwischen Eindringen von Luft (Sauerstoff) und „Inaktivwerden“ einerseits und von Benzidin- und Isonitrosoreaktion andererseits, wodurch die Behauptung, daß die „Aktivität“ eine Funktion der Ferroionen ist, erhärtet wird. Da bei fast allen Flaschen die Gummiringe wiederholt gebraucht, hart und teilweise brüchig waren, so ist das schnelle, völlige Inaktivwerden leicht verständlich. Es konnte wahrscheinlich auch von außen noch Sauerstoff zu der durch das große Luftvolumen über der Flüssigkeit so wie so schon stark oxydierten Quelle gelangen, und die Oxydation (Alterung) vervollständigen. (Unabhängig vom Eindringen des Sauerstoffs scheint nach unseren Versuchen die Manganaktivität zu sein, die wir nur nebenbei beobachtet, aber nicht eingehend untersucht haben. Mangansalze wirken aber nur in alkalischer Lösung. Die Mangansalze enthaltenden Brunnen geben nach Erlöschen der „Eisenaktivität“ gegen Benzidin und Negativwerden der Isonitrosoreaktion, auch nach

längerem Stehen an der Luft in alkalischer Lösung mit Benzidin und Wasserstoffperoxyd Blaufärbung.)

Liebensteiner Heilquelle. (Eisengehalt nach BEYER $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 0,0870 g Liter.)

Abgefüllt zwischen 20. und 25. Mai 1927.

Die Flaschen haben Korkverschluß (lange Weinkorken) und sind nicht immer spundvoll gefüllt. Der Kohlensäuregehalt und Druck sind sehr stark. Die meisten Proben sind klar, einige wenig getrübt.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
28. Mai	+++	+++	++	
30. Mai	++	+++	++	
1. Juni	++	+++	++	
4. Juni	++	++	++	
8. Juni	+++	++	++	
10. Juni	+++	++	++	
14. Juni	++	+	++	
18. Juni	++	+	++	trüb
21. Juni	+++	++	++	klar
29. Juni	—	—	—	Verschluß schlecht
	+++	++	++	2. u. 3. Flasche wieder gut
5. Juli	++	+++	++	
9. Juli	—	—	— ¹⁾	
	—	—	—	
	+++	++	++	
8. Sept.	—	—	— ²⁾	

¹⁾ Bei 2 Flaschen schlechter Verschluß, 2 weitere gut.

²⁾ 2 Flaschen schlechter Verschluß, eine 3. und letzte wieder gut.

Die Ergebnisse hier bestätigen durchaus die „Ferroionen-aktivität“. Auch hier gehen Isonitroso- und Benzidinreaktion durchaus parallel. Schlecht schließende Flaschen sind auch beim „Liebensteiner Sprudel“ stets negativ. Man sieht immer wieder wie Zutritt von Luft (Sauerstoff) das Altern herbeiführt. Die inaktiven Proben waren stets getrübt und ließen durch den Verschluß Wasser austreten. Bei gut gefüllten und gut verschlossenen Flaschen ist die „Benzidinaktivität“ sehr stark und auch lange haltbar. Die Quelle zeigt auch schwache Mangan-aktivität.

Lamscheider Stahlbrunnen = Thauga-Quelle.¹⁾ Eisengehalt nach

FRESENIUS $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ = 0,0713 g pro Liter.

Das Füllen geschieht vom Boden der Flasche aus unter Überlauf. Die Flaschen sind spundvoll, völlig klar. Das Wasser hat großen Kohlensäure-druck und -Gehalt. Der Korkverschluß (schöne, lange Weinkorken) ist hier

¹⁾ H. FRESENIUS, *Deutsche med. Wochenschr.* 1902, Nr. 47; O. LIEBREICH, *Therapeut. Monatsh.* 20, April 1906: C. BINZ, *Deutsche med. Wochenschr.* 27, S. 212, Nr. 14.

besonders gut. Alle Flaschen sind außerdem wie Weinflaschen mit einer Staniolkappe versehen, die das Eindringen von Sauerstoff durch Diffusion weitgehend verhindert. Gefüllt am 14. Juni 1927.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
18. Juni	+++	+++	++	(schwach trüb)
21. Juni	+++	+++	++	
25. Juni	+++	+++	++	
29. Juni	++	+++	++	
5. Juli	+++	+++	++	
9. Juli	+++	+++	+++	
14. Juli	+++	+++	++	
19. Juli	+++	+++	++	
26. Juli	+++	++	++	
29. Juli	++	++	++	
8. Sept.	+++	++	++	

Die Thagma-Quelle ist von den untersuchten die stärkst aktive und wird nur von der Moritz-Quelle, der Liebensteiner Heilquelle und Kreuznacher Elisabeth-Quelle und dem Schwalbacher „Stahlbrunnen“ nahezu erreicht. Alle von uns untersuchten Flaschen waren „aktiv“ gegen Benzidin und positiv gegen Isonitrosoacetophenon. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Befunden von O. LIEBREICH¹⁾ und H. FRESSENIUS²⁾, die beide schon die Beständigkeit des Ferrobicarbonats im Lamscheider Brunnen hervorheben. Letzterer fand sogar bei Analysen in 3 Jahre alten, aus dem Handel bezogenen Flaschen keine wesentliche Veränderung des Ferrobicarbonatgehalts. Nun ist der Lamscheider Brunnen fast ausschließlich Versandwasser und so Abfüll- und Quellfassungsvorrichtungen besonders ausgebaut und vervollkommen. Weiterhin enthält er wenig Sulfate, so daß eine Fällung des Eisens durch (infolge Reduktion vom Korken) gebildeten Schwefelwasserstoff nur wenig in Frage kommt. Jedoch ist an und für sich das Klarbleiben des Wassers (vgl. O. LIEBREICH, l. c., letzte Seite) kein Beweis dafür, daß keine Oxydation stattgefunden hat, denn wir haben wiederholt beobachtet, daß weitgehend oxydierte Eisenquellen lange Zeit nicht absetzen, was wohl auf Gegenwart von Schutzkolloiden und aufladende Ionen zurückzuführen sein wird.

Wir haben nun am 9. Juli 1927 von der Stuttgarter Firma Benz-Söhne³⁾, Weinhandlung, einige Flaschen Thagma-Quelle be-

¹⁾ O. LIEBREICH, l. c.

²⁾ H. FRESSENIUS, l. c.

³⁾ Für die freundliche kostenlose Überlassung dieser Proben möchten wir dieser Firma auch hier unseren verbindlichsten Dank sagen.

zogen, die dort mindestens 1 Jahr gelagert hatten, da laut Buchausweis der letzte Bezug von Thaum-Quelle [im April 1926 erfolgte. Auch diese Proben waren sämtlich gegen Benzidin-, Isonitroso- und Guajakharzreagenz stark „aktiv“. ¹⁾ Die „Benzidinaktivität“ kann also unmöglich auf rasch-zersetzlichen komplexen Ferrobicarbonaten beruhen, sondern ist nur eine Funktion der Ferroionen. ²⁾

Von Rippoldsau wurden Wenzelsquelle, Josefsquelle und Schwarzwaldsprudel untersucht. Letzterer wird aus der Josefsquelle hergestellt, nachdem er in einer Berkefeld-Anlage enteisenet wurde. Er kam hier nicht näher in Betracht, war auch gegen Benzidin und Isonitrosoacetophenon inaktiv und zeigte nur schwache Manganaktivität.

Wenzelsquelle ³⁾ Rippoldsau. (Eisengehalt nach BUNSEN $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 = 0,0873 \text{ g}$ im Liter.)

Die Flaschen haben Hartgummischrauben-Verschluß und sind nicht spundvoll gefüllt. Sie wurden alle am 15. Juni 1927 abgefüllt.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
18. Juni	(+)	(+)	++	
21. Juni	(+)	(+)?	++	
29. Juni	—	—	++	

Die Quelle zeigt verhältnismäßig starke Manganaktivität.

Josefsquelle, Rippoldsau. (Eisengehalt nach BUNSEN: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 = 0,0592 \text{ g}$ im Liter.) Abgefüllt am 15. Juni 1927.

Verschluß und sonstige Verhältnisse wie bei der Wenzelsquelle.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
18. Juni	(+)	(+)	++	
21. Juni	(+)	(+)	+	
29. Juni	—	—	(+)	

Auch diese Quelle zeigt Manganaktivität.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist, wie zu erwarten, die „Aktivität“ von vornherein gering und sehr bald ganz verschwunden. Mit der „Benzidinaktivität“ verschwindet auch hier wieder die Isonitrosoreaktion ⁴⁾, was in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden steht.

¹⁾ Vgl. dazu H. FRESSENIUS, l. c.

²⁾ W. SCHOELLER u. G. ROTHE, l. c.

³⁾ VAN OORDT, *Z. f. Balneologie* 3 (1910—1911), Nr. 3.

⁴⁾ Die Guajakharzreaktion (SIMON u. KÖTSCHAU, l. c.) ist bekanntlich nicht spezifisch und auch bei anderen Metallsalzen, wie auch Ferrisalzen vorhanden. Jedoch ist die Färbung bei Ferro- und Ferrisalzen verschieden.

Kreuznacher Elisabethbrunnen.

Die Flaschen wurden am 21. Juni 1927 abgefüllt. Hier geschieht die Füllung unter Kohlensäurezusatz, wobei die Luft aus den Flaschen zuerst durch Einleiten von Kohlensäure entfernt wird. Die Flaschen sind alle spundvoll abgefüllt und mit guten Weinkorken verschlossen. Alle Proben sind klar.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
29. Juni	++	++	+++	Die Blaufärbung des Benzidins hält sich längere Zeit (10' und länger)
9. Juli	++	++	++	
19. Juli	+++	++	+++	
26. Juli	+	+	++	
29. Juli	+++	++	++	
8. Sept.	+++	++	+++	
4. Okt.	+++	+++	nicht untersucht	

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind Benzin- und Isonitrosoacetophenonreaktion stets positiv. Das gute, spundvolle Abfüllen und vor allem das Austreiben der Luft durch Kohlensäure machen auch die Haltbarkeit gut verständlich. Ebenso wie der Kreuznacher Brunnen bestätigt die Untersuchung des „Schwalbacher Stahlbrunnens“, daß die Ferroionen die Ursache der „Benzidinaktivität“ sind.

Schwalbacher „Stahlbrunnen“.

Abgefüllt am 6. Juli 1927. Die Füllung geschieht vom Boden der Flaschen her. Die in den Flaschen enthaltene Luft wird entweder durch Überlaufenlassen des Wassers oder durch Vorfüllen mit Kohlensäure verdrängt. Dieser Brunnen hat den nach unseren Erfahrungen besten Verschluß (Blechkapseln mit Korkeinlage), die ihrerseits wieder durch ein Stanniolblättchen vom Wasser getrennt wird. Alle Flaschen sind spundvoll gefüllt und klar. Kohlensäuregehalt und Druck sind groß.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajak	Bemerkungen
14. Juli	+++	+++	+++	Die Blaufärbung geht nach kurzer Zeit in braunviolett über
19. Juli	+++	+++	+++	
26. Juli	+++	+++	++	
29. Juli	+++	+++	++	
8. Sept.	+++	+++	+	

Beim Stahlbrunnen wurden uns von der Firma Benz-Söhne ebenfalls mindestens ein Jahr alte Handelsproben (ebenso auch Proben des Weinbrunnens) zur Verfügung gestellt. Auch hier waren sämtliche Proben noch stark „aktiv“. So ergab sich bei je 3 Flaschen dieser Brunnen folgendes Bild:

	Benzidin	Isonitroso	Bemerkungen
1. Stahlbrunnen.	+++	++	
	+++	+++	
	+++	++	

	Benzidin	Isonitroso	Bemerkungen
2. Weinbrunnen.	+++ +++ +++	+++ +++ ++	

Daraus folgt aber, daß auch bei Versandwasser die katalytische Wirkung gut haltbar ist, wenn man gut verschließt und richtig abfüllt. Man braucht eben nur die Oxydation oder Fällung der Ferrosalze zu verhindern. Von Bad Steben haben wir die Wiesen- und Tempelquelle untersucht. Beide haben Korkverschluß. Die Flaschen sind nur bis zum Hals gefüllt. Das Füllen selbst geschieht derart, daß man das aus dem oben erweiterten Steigrohr überfließende Wasser mit der Flasche auffängt, wobei natürlich Luft mit in die Flasche gerissen wird. Bei dieser Füllart ist im Verein mit dem verhältnismäßig großen Luftvolumen über der Flüssigkeit voraus-
zusehen, daß das Ferroeisen bald oxydiert sein wird. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse bestätigen dieses auch durchaus.

Tempelquelle. Abgefüllt Anfang Juli

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
9. Juli	+	+	+	
14. Juli	+	+	+	
26. Juli	(+)	(+)	+	stark trüb
29. Juli	—	—	(+)	3 Flaschen mit gleichem
4. Okt.	—	—	nicht untersucht	Ergebnis geprüft

Wiesenquelle. Abgefüllt Anfang Juli

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
9. Juli	++	+++	+++	
14. Juli	+++	++	+++	
26. Juli	++	++	+	
29. Juli	—	—	(+)	} mehrere Flaschen untersucht
	(+)?	(+)?		
4. Okt.	(+)? +	(+)? +		

Von den untersuchten Franzensbader Quellen, siehe weiter unten, erwies sich nur die „Neuquelle“ als „benzidinaktiv“, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Franzensbader Neuquelle. (Abgefüllt am 3. Juni 1927.)

Die Flaschen haben Korkverschluß (sehr kurze, kleine, manchmal schlechte Korken) und sind meist spundvoll. Der Kohlensäuregehalt und Druck sind groß, weshalb trotz der kleinen Korken Sauerstoff in dem von uns untersuchten Zeitraum wohl nur wenig eindringen konnte.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Guajakharz	Bemerkungen
14. Juni	+++	+++	++	schwach getrübt
18. Juni	++	+++	++	
21. Juni	+++	++	+	
29. Juni	—	(+)?	+	
4. Juli	+	+	+	{ Verschluß schlecht, stark getrübtter Inhalt
9. Juli	++	+	++	
14. Juli	+	+	+	schwach getrübt (Verschluß?)
29. Juli	+++	++	++	
8. Sept.	++	+	+	trüb

Bei dieser Quelle erkennt man wieder so deutlich den Einfluß des Verschlusses. Proben aus gut verschlossenen Flaschen zeigen auch nach Monaten noch „Aktivität“, während diese für Proben schlecht verschlossener Flaschen längst erloschen ist. Ist aber die Benzidinprobe negativ, so läßt sich auch mit Isonitrosoacetophenon kein Ferroion mehr nachweisen. Das Verschwinden der Ferroionen (Oxydation) ist also auch hier eine Vorbedingung für das Inaktivwerden.

		CO ₂ -Ge- halt und Druck	gefüllt 1927 am	unter- sucht 1927 am
Franzensbader Glauberquelle I	{ Korkverschluß, nicht spundvoll	gering	3. Juni	14. Juni
„ „ II				
„ „ III				
„ „ IV				
„ Franzensquelle	{ Korkverschluß nicht immer spundvoll	mittelmäßig	3. Juni	14. Juni
„ Stahlquelle				
„ Salzquelle				
„ Nataliesprudel				
Reinerz Lauequelle	{ Korkverschluß nicht spundvoll	mittelmäßig	unbekannt	
„ Holteiquelle				
Brückenaus Stahlbrunnen ¹⁾	{ Kapselkorkverschluß mit Papierblättchen gut gefüllt	gut Inhalt völlig klar	4. Juni	21. Juni
Rippoldsau Schwarzwaldsprudel	{ Drehschraubenver- schluß (enteisenet)			
		gut	15. Juni	18. Juni

¹⁾ Der Brückenaus Stahlbrunnen machte rein äußerlich einen vorzüglichen Eindruck. Der Verschluß ist sehr gut, und die Flaschen sind beinahe spundvoll abgefüllt. Der Inhalt ist völlig klar und setzt auch nach längerem Stehen nicht im geringsten ab. Auch nach dem Schütteln ist keinerlei Trübung festzustellen. Läßt man den Brunnen in Bechergläsern offen an der Luft stehen, so tritt ebenfalls keinerlei Verfärbung oder Trübung ein. In einem Liter eingedampften Brunnens konnten wir nach Oxydation mittels H₂O₂ und konzentrierter HNO₃ keinerlei Gelbfärbung wahrnehmen, ebenso trat nach Zusatz von Ammoniak keine Farbvertiefung und keinerlei Fällung ein. Im alkalischen (Na₂CO₃ alkalischen) Gebiet zeigt das Wasser schwache Manganaktivität.

Die vorstehenden von uns untersuchten Quellen waren bei der ersten Prüfung gegen Benzidin „inaktiv“. Bei keiner der nachstehenden Quellen war aber auch mit Isonitrosoacetophenon positive Eisenreaktion zu erhalten.

Zu erwähnen ist dann am Schluß noch ein von der Firma Benz-Söhne zur Verfügung gestelltes Mineralwasser, der „Lauchstätter Brunnen“, der auch mindestens ein Jahr bei der Firma gelagert hatte.

Lauchstätter Brunnen. Korkverschluß, nicht ganz spundvoll. Starker CO_2 -Gehalt und Druck.

Datum	Benzidin	Isonitroso	Bemerkungen
9. Juli	+++	+++	Inhalt klar, Verschluß gut
9. Juli	(+)	(+)	Inhalt trüb, schlechter Korken.

Auch hier sieht man wieder, daß der Brunnen bei gutem Verschluß stark „aktiv“, bei schlechtem Verschluß dagegen beinahe erloschen ist. Wiederum gehen Benzidin- und Isonitrosoreaktion parallel. Wenn „Aktivität“ des Eisens eine Funktion des komplexen Zustandes (vgl. zu Anfang der Arbeit) wäre, dann müßte bei beiden Flaschen des Lauchstätter Brunnens die Reaktion negativ sein, sie ist aber dort, wie bei allen untersuchten Brunnen, erloschen, wo die Möglichkeit der Oxydation gegeben war.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die „Aktivität“ des Eisens gegen Benzidin eine Funktion der Ferroionen schlechthin ist und zu ihrer Erklärung die Annahme von labilen Komplexen nicht haltbar erscheint. In bester Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen bei Tierversuchen¹⁾, wo sich auch gerade das ionisierte, zweiwertige Eisen am stärksten, wenn nicht gar allein als physiologisch wirksam erwies. Zu bemerken ist noch, daß die Oxydation bei Zutritt von Luft im Licht wesentlich schneller verläuft als im Dunkeln, daß aber bei Abwesenheit von oxydierenden Stoffen kein Einfluß des Lichtes festzustellen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, daß sich alle untersuchten Stahlquellen gegen Benzidin und Guajakharz ebenso verhalten wie Ferrobicarbonatlösungen und diese „Eisenaktivität“ eine Funktion der Ferroionen schlechthin ist. Die Bezeichnung „Aktivität“ ist also hier nicht am Platze.

¹⁾ STARKENSTEIN, *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.* 118 (1926), 131 ff.

2. Es wird gezeigt, daß das „Inaktivwerden“ der Quellen gegen Benzidin auf Verschwinden der Ferroionen (wohl ausschließlich durch Oxydation) beruht, da Benzidin und die für Ferroionen spezifische Isonitrosoacetophenonreaktion streng parallel gehen.

3. Die Oxydationsfähigkeit der einzelnen Quellen gegen Benzidin bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd ist sehr verschieden; einige oxydieren bis zum Benzidinblau, andere dagegen noch weiter bis zu einem violettbraunen Farbstoff.

4. Einige Quellen zeigen Manganaktivität gegen Benzidin.

5. Stärke und Haltbarkeit der katalytischen Wirkung der Mineralwasser sind abhängig vom richtigen Erfassen der Quellen, vom guten, möglichst luftfreien, spundvollen Abfüllen, von gutem, auch auf die Dauer luftdichten Verschuß. Großer Kohlensäuregehalt und Überdruck wirken dem Eindringen von Luft, also der Oxydation (Alterung) entgegen.

6. Es werden Richtlinien für das richtige Füllen und Verschießen von Flaschen gegeben.

7. Über ein Jahr gelagerte Proben einiger Quellen zeigen bei gutem Verschuß auch nach diesem Zeitpunkt positive Benzidin- und Isonitrosoacetophenonreaktion.

8. Die Alterung wird bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen durch Licht beschleunigt.

9. Die „Aktivität“ der Quellen gegen Benzidin als Funktion der sich unter dem Einfluß tiefer Erdschichten bildenden komplexen Salze anzusehen, wird abgelehnt.

10. Stark Benzidin „aktive“ Stahlbrunnen geben diese Reaktion auch bei Abwesenheit von H_2O_2 nach längerem Schütteln unter Vermittlung des Luftsauerstoffs.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 5. Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Beiträge zur Kenntnis der Dialyse.

I. Mitteilung.

Das Abklingungsgesetz der Dialyse.

VON HERBERT BRINTZINGER.

Mit 2 Figuren im Text.

Bekanntlich verläuft eine den zeitlichen Verlauf einer Dialyse in bezug auf ein quantitativ diffundierbares Ion oder Molekül zeigende Kurve nicht in einer geraden, die Abszisse früher oder später schneidenden Linie, wie es dann der Fall sein müßte, wenn in jeder Zeiteinheit stets gleiche Gewichtsmengen des zu entfernenden Stoffes die Membran passieren würden, sondern in einer anfangs sehr schnell, dann immer langsamer abfallenden, sich der Abszisse asymptotisch nähernden Linie, wie sie in ihrer typischen, in allen Abhandlungen über Dialyserversuche wiederkehrenden Form durch Fig. 1¹⁾ gezeigt wird.

Versucht man an Hand derartiger Kurven die grundlegenden Gesetze der Dialyse aufzufinden, so wird man beobachten, daß diese Kurven eine große Ähnlichkeit mit solchen Kurven aufweisen, durch die zahlreiche physikalische Vorgänge²⁾, bei denen ein allmähliches Abklingen stattfindet, sich

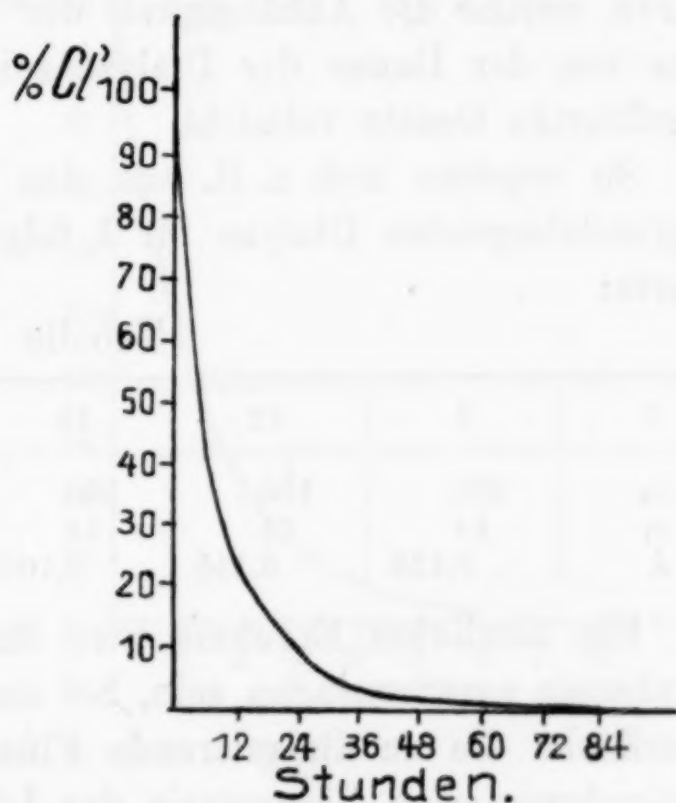


Fig. 1.

¹⁾ Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Dialyse in bezug auf Cl' bei der Reinigung kolloider Kieselsäure. (Siehe H. BRINTZINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1927), 261, Fig. 1a.)

²⁾ Derartige, nach diesem Gesetz ablaufende Vorgänge sind z. B. die Verringerung der Intensität eines Lichtstrahls beim Hindurchtritt durch ein Medium, die Umwandlung einer radioaktiven Substanz, die Abkühlung eines erwärmten Körpers usw.

graphisch darstellen lassen, und die alle der allgemeinen Gleichung $y = y_0 \cdot e^{-a \cdot t}$ gehorchen, worin y_0 den ursprünglichen Zustand, y den Zustand nach der Zeit t , e die Basis des natürlichen Logarithmus und a eine Konstante darstellen. Für den Fall der Dialyse wäre für dieses Gesetz die Gleichung

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (1)$$

vorzuschlagen, in der c_0 die Anfangskonzentration, c_t die Konzentration nach der Zeit t , und λ eine von den Bedingungen — insbesondere von der spezifischen Oberfläche¹⁾ —, unter denen die Dialyse durchgeführt wird, abhängige Konstante angeben.

Beim Versuche, die für eine ausgeführte Dialyse typische Konstante λ zu ermitteln — c_t , c_0 und t sind experimentell festzustellende Größen —, wird man allerdings häufig die Beobachtung machen, daß λ nicht einen konstanten, sondern in mehr oder weniger weiten Grenzen schwankenden Wert annimmt, daß also der Verlauf der Kurve, welche die Abhängigkeit der Konzentration des betreffenden Ions von der Dauer der Dialyse zeigt, sich nicht genau nach dem angeführten Gesetz vollzieht.

So ergeben sich z. B. aus den Versuchsdaten der der Fig. 1 zugrundeliegenden Dialyse für λ folgende, in Tabelle 1 aufgeführte Werte:

Tabelle 1.

t	6	12	18	24	30	36
c_0	100	100	100	100	100	100
c_t	44	25	14	9	4,7	2,5
λ	0,136	0,115	0,109	0,108	0,108	0,107

Ein ähnliches Ergebnis wird für alle diejenigen Dialysen von vornherein voraussagen sein, bei denen bei zu geringer spezifischer Oberfläche die zu dialysierende Flüssigkeit nicht bewegt wird und infolgedessen eine Verarmung der Lösung an dem zu entfernenden Ion in der Nähe der Membran eintritt, bei denen eine Veränderung der spezifischen Oberfläche erfolgt, bei denen die Konzentrationsdifferenz von Innen- und Außenflüssigkeit nicht stets die maximale ist und die bei größeren Temperaturschwankungen²⁾ durchgeführt

¹⁾ Vgl. A. GUTBIER und H. BRINTZINGER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1927), 236, Fußnote 3. (Über die spezifische Oberfläche und die Gesetzmäßigkeiten zwischen dieser und der Dialysiergeschwindigkeit wird demnächst in dieser Zeitschrift eine Abhandlung erscheinen.)

²⁾ Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Dialysiergeschwindigkeit und Temperatur sind zurzeit im Gange.

worden sind. Damit eine Dialyse einen idealen, ihrem Grundgesetz $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ folgenden Verlauf nehme, ist also zu fordern, daß möglichst keine zu geringe spezifische Oberfläche gewählt und durch Rühren der Innenflüssigkeit deren Verarmung an Elektrolyt in der Nähe der Membran vorgebeugt wird, daß durch stetige Erneuerung des Außenwassers und Bewegung desselben, was u. a. durch die von R. ZSIGMONDY und R. HEYER¹⁾ im Sterndialysator geschaffene Einrichtung erreicht werden kann, die Konzentrationsdifferenz von Innen- und Außenflüssigkeit in bezug auf den betreffenden Elektrolyten stets maximal ist und Temperaturschwankungen auf ein Minimum herabgedrückt werden.

Eine große Reihe von Dialysen wurde nun unter möglichst genauer Einhaltung dieser Voraussetzungen durchgeführt. Dabei ergab sich, daß in der Tat

alle einen Verlauf nehmen, der dem von dem angeführten Gesetz verlangten sehr nahe kommt. Zum Beweis sei eine in Fig. 2 durch die ausgezogene Linie graphisch dargestellte Dialyse von 50 cm³ n/10-NaCl wiedergegeben, die unter folgenden Bedingungen durchgeführt wurde:

Dialysator: nach GRA-

HAM.

Spez. Oberfläche: 5,0,

Temperatur: 18° (nahezu konstant).

Innenlösung mit einer Rührvorrichtung langsam bewegt.

Außenwasser: 1,5 Liter; ebenfalls langsam bewegt.

Wasserwechsel: in den ersten 3 Stunden viertelstündig, nachher halbstündig.

Die Außenflüssigkeit wurde auf einer solchen Höhe gehalten, daß sie die Membran nur gerade berührte.

Um eine Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Probeentnahmen für die Analyse zu vermeiden, wurde die ent-

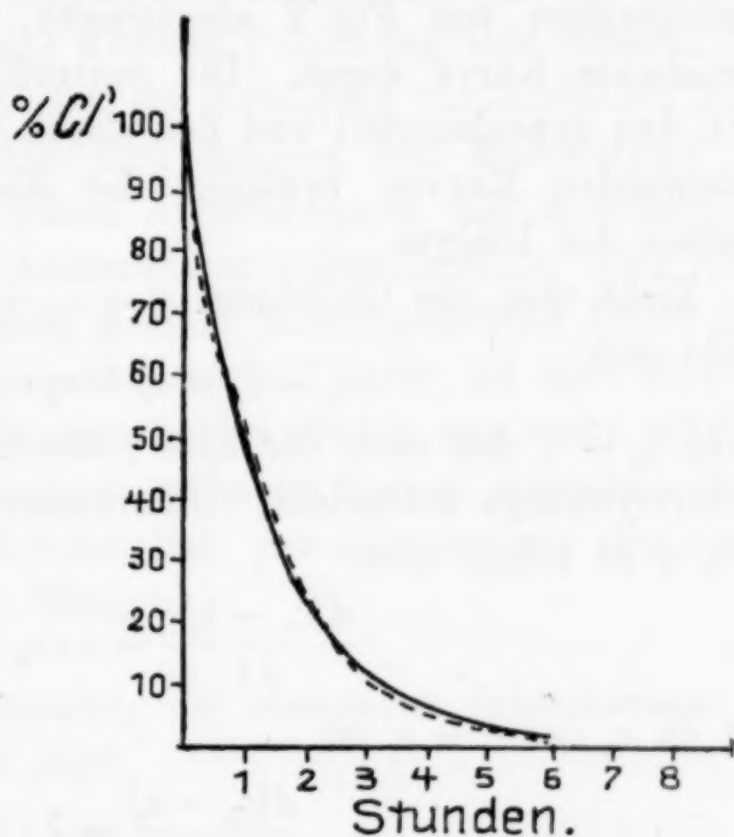


Fig. 2.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 68 (1910), 169; Kolloidzeitschr. 8 (1911), 123.

nommene Flüssigkeitsmenge sofort aus der Innenflüssigkeit einer unter genau denselben Bedingungen parallel durchgeführten Dialyse ersetzt.

Für die Analyse wurde in den ersten 3 Stunden jede halbe Stunde, dann nur noch stündlich 1 cm³ der Innenlösung entnommen, mit n/100-AgNO₃- und NH₄CNS-Lösungen dessen Gehalt an Cl-Ion bestimmt, und auf Prozent vom ursprünglich vorhandenen Gehalt an Cl-Ion berechnet.

Aus den so erhaltenen Daten wurde λ errechnet und hierfür der Mittelwert $\lambda = 0,75$ gefunden. Setzt man diesen Wert in die Gleichung ein, so lassen sich die nach den verschiedenen Zeitabschnitten von $c_t = 100 \cdot e^{-0,75 \cdot t}$ geforderten Werte für c_t finden. Diese rechnerisch gefundenen Werte wurden ebenfalls in das Koordinatensystem von Fig. 2 eingetragen, wobei sich die gestrichelt gezeichnete Kurve ergab. Die vortreffliche Übereinstimmung der nach den experimentell und den durch Rechnung gefundenen Daten verlaufenden Kurven bestätigt die Richtigkeit des Abklingungsgesetzes der Dialyse.

Zieht man die Gleichung $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$ von $c_0 = c_0$ ab, dann ergibt sich

$$c_0 - c_t = c_0 - c_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (2)$$

worin $c_0 - c_t$ der nach der Zeit t durch die Membran diffundierten Elektrolytmenge entspricht. Differenziert man nun die Gleichung (2) nach t , so erhält man

$$\frac{d(c_0 - c_t)}{dt} = \lambda \cdot c_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3)$$

und da $c_0 \cdot e^{-\lambda t} = c_t$ ist,

$$\frac{d(c_0 - c_t)}{dt} = \lambda \cdot c_t. \quad (4)$$

Hierin drückt $\frac{d(c_0 - c_t)}{dt}$ die Abhängigkeit der die Membran passierenden Elektrolytmenge von der Zeit, m. a. W. die Dialysiergeschwindigkeit aus.

Die nach der Zeit t im Dialysator noch vorhandene, bzw. aus dem Dialysator entfernte Elektrolytmenge ist, wie aus den Gleichungen (1) und (2) hervorgeht, keine lineare Funktion der Zeit, sondern eine Exponentialfunktion derselben. Nach Gleichung (3) ist auch die Dialysiergeschwindigkeit eine Exponentialfunktion der Zeit; sie ist nach Gleichung (4) in jedem Zeitpunkt während der Dialyse direkt proportional der in dem betreffenden Moment

herrschenden Konzentration der Innenlösung — Konzentration 0 des Außenwassers vorausgesetzt —, sowie der für die betreffende Dialyse typischen Konstanten λ .

Nun ist verständlich, daß bei Beginn der Dialyse — wenn also die Konzentration der Innenlösung am höchsten ist —, die in der Zeiteinheit ins Außenwasser diffundierende Elektrolytmenge am größten ist, daß diese aber infolge der von Sekunde zu Sekunde sich verringernden Konzentration der Innenlösung ebenfalls von Sekunde zu Sekunde kleiner wird. Bei unendlich kleiner Konzentration, also unendlich kleiner Konzentrationsdifferenz von Innen- und Außenflüssigkeit, wird demnach auch die in der Zeiteinheit ins Außenwasser gelangende Elektrolytmenge unendlich klein. Dadurch erhält das bei allen Dialysiersversuchen zu beobachtende zähe Zurückhalten der letzten Elektrolytspuren eine ganz besondere Beleuchtung, und es wird die Aufgabe weiterer Forschung sein müssen, festzustellen, ob es sich bei den bei der Reinigung von Kolloiden durch Dialyse zurückbleibenden kleinsten Mengen von Elektrolyten nur um nach den hier entwickelten Anschauungen mit unendlich geringer Geschwindigkeit ins Außenwasser diffundierende, oder durch Adsorption an das betreffende Kolloid zurückgehaltene Ionen handelt. Möglicherweise, und manches spricht dafür, ist hier aber ein Auseinanderhalten der Wirkungen beider Effekte gar nicht möglich, sondern die in einem dialysierten kolloiden System gefundene Elektrolytmenge entspricht wahrscheinlich der Summe aus den durch beide Wirkungen bedingten Mengen.

Jena, Anorganische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität, den 16. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1927.

Beiträge zur Kenntnis der Dialyse.¹⁾

II. Mitteilung.

Der Verlauf und die Geschwindigkeit der Dialyse eine Funktion der „spezifischen Oberfläche“.²⁾

Von HERBERT BRINTZINGER.

Mit einer Figur im Text.

Nach den in der I. Mitteilung entwickelten Anschauungen ist die Geschwindigkeit einer Dialyse durch die Gleichung

$$\frac{d(c_0 - c_t)}{dt} = \lambda \cdot c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} = \lambda \cdot c_t$$

bestimmt. Sie ist also der durch die jeweiligen Versuchsbedingungen gegebenen und für jede Dialyse typischen Konstanten λ direkt proportional. Diese Konstante steht ihrerseits mit der Zeit t , welche notwendig ist, um eine bestimmte Konzentration c_t der Innenlösung zu erhalten, in folgender aus $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ abgeleiteten Beziehung:

$$t = \frac{-[\log c_t - \log c_0]}{\log e \cdot \lambda};$$

λ ist also umgekehrt proportional der Zeit.

Da nun aber a priori angenommen werden kann, daß eine Lösung zur Erreichung einer bestimmten Konzentration doppelt so lange dialysiert werden muß, wenn bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen die spezifische Oberfläche des Dialysators auf die Hälfte verkleinert wird, daß also die spezifische Oberfläche umgekehrt proportional der Zeit ist, welche erforderlich ist, um die

¹⁾ Siehe auch die I. Mitteilung.

²⁾ Bei meinen Arbeiten über „das Verhalten von Wasserglas bei der Schnell-dialyse“ (*Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 [1927], 231) und „die Schnell-dialyse von Silicium(IV)-oxydhydrat“ (*Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 [1927], 256) war mir immer wieder aufgefallen, welche große Bedeutung für die Geschwindigkeit, mit der eine Dialyse verläuft, die für jeden Kubikzentimeter der zu dialysierenden Flüssigkeit zur Verfügung stehende Membranfläche besitzt. Für dieses Verhältnis cm^2/cm^3 wählte ich damals die Bezeichnung „spezifische Oberfläche“ (*Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 [1927], 236, Fußnote 3).

ursprüngliche Konzentration c_0 auf die Konzentration c_t zu erniedrigen, so müssen auch zwischen der spezifischen Oberfläche und λ einfache Proportionalitätsverhältnisse bestehen: die spezifische Oberfläche muß der Konstanten λ direkt proportional sein.

Zur Klärung dieser für die Kenntnis der die Dialyse regelnden Gesetze außerordentlich wichtigen Fragen wurde eine große Zahl von Dialysen unter Einhaltung möglichst gleicher Versuchsbedingungen, aber Anwendung der verschiedensten spezifischen Oberflächen durchgeführt.

Die Variierung der spezifischen Oberfläche wurde auf zweierlei Wegen erreicht, nämlich dadurch, daß die gleiche Menge einer zu dialysierenden Lösung in verschiedenen Dialysatoren mit verschieden großer Membranfläche, oder aber daß in dem gleichen Dialysator — also bei konstanter Fläche der Membran — verschieden große Mengen derselben Lösung der Dialyse unterworfen wurden.

Alle diese Versuche ergaben übereinstimmend, daß in der Tat ganz einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen zwischen der spezifischen Oberfläche und λ und damit auch zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Verlauf, sowie der Geschwindigkeit einer Dialyse. Eine typische Reihe von drei Dialysen, an der sich diese Gesetzmäßigkeiten sehr schön zeigen lassen, ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Diese drei Dialysen wurden in dem gleichen Dialysator nacheinander so durchgeführt, daß bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen¹⁾ der Dialysator einmal mit 50 cm³, dann 100 cm³ und schließlich mit 200 cm³ einer n/10-Natriumchloridlösung beschickt wurde. Die spezifische Oberfläche, die wir mit F bezeichnen wollen, betrug dann im ersten Fall 5,0, im zweiten Fall 2,5 und im dritten Fall 1,25 cm²/cm³.

Die Proben wurden anfangs stündlich, nach 4 Stunden nur noch in Abständen von je 2 Stunden der Innenlösung entnommen und analysiert. Aus den sich ergebenden Werten wurde jeweils λ nach der Formel

$$\lambda = \frac{-[\log c_t - \log c_0]}{\log e \cdot t}$$

berechnet. Als Mittelwerte für λ ergaben sich hieraus für die mit $F = 5,0$, bzw. $F = 2,5$, bzw. $F = 1,25$ cm²/cm³ durchgeführten Dialysen $\lambda = 0,75$, bzw. $\lambda = 0,373$, bzw. $\lambda = 0,190$.

¹⁾ Siehe auch die I. Mitteilung.

Tabelle 1.

	t :	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	Stunden
$F = 5,0$;	c_i :	100	46,3	21,9	10,5	5,20	2,50	1,20	0,25	—	—	% Cl
	λ :		0,77	0,76	0,75	0,74	0,74	0,74	0,75	—	—	
$F = 2,5$;	c_i :	100	68,9	46,6	32,3	23,0	—	10,4	5,10	2,50	1,20	% Cl
	λ :		0,372	0,382	0,377	0,367	—	0,377	0,372	0,369	0,369	
$F = 1,25$	c_i :	100	82,0	67,1	56,7	46,8	—	32,4	22,3	15,6	10,7	% Cl
	λ :		0,198	0,199	0,189	0,189	—	0,188	0,188	0,186	0,186	

Trägt man nun die Werte für c_i auf der Ordinate und die entsprechenden Zeitabschnitte auf der Abszisse eines Koordinatensystems auf, so erhält man die in Fig. 1 gezeichneten, den Verlauf der verschiedenen Dialysen wiedergebenden Kurven, aus denen sich u. a. die für jede Dialyse typische Halbwertszeit, d. h. die für eine Dialyse zur Diffusion von 50% des zu entfernenden Ions notwendige Zeit, ablesen läßt.

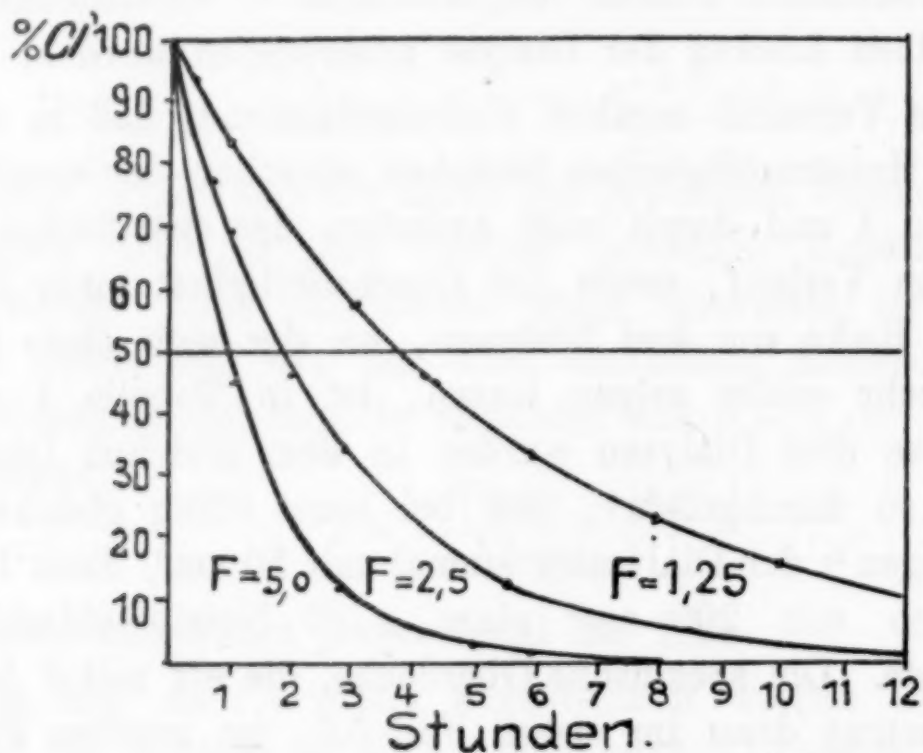


Fig. 1.

Tabelle 1 und Fig. 1 bestätigen nun einwandfrei die erwarteten Gesetze, die auch durch alle im Hinblick hierauf durchgeführten Dialysen immer wieder gestützt wurden:

1. Die für jede Dialyse typische Konstante λ ist direkt proportional der spezifischen Oberfläche F .

$$\lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3 = F_1 : F_2 : F_3$$

Gefunden : 0,75 : 0,373 : 0,190 = 5,0 : 2,5 : 1,25
 Berechnet : 0,75 : 0,375 : 0,188 = 5,0 : 2,5 : 1,25

Hieraus ergibt sich in unserem Falle für $F = 1$, also die Einheit der spezifischen Oberfläche, $\lambda = 0,15$.

2. Die zur Erreichung einer bestimmten Konzentration notwendigen Zeiten sind umgekehrt proportional der spezifischen Oberfläche. Für die der Fig. 1 entnommenen Werte für die Halbwertszeiten ergibt sich z. B. folgende Proportion:

$$t_1 : t_2 : t_3 = F_3 : F_2 : F_1$$

Gefunden: $0,9 : 1,8 : 3,65 = 1,25 : 2,5 : 5,0$
 Berechnet: $0,924 : 1,848 : 3,696 = 1,25 : 2,5 : 5,0$

3. Aus 1. und 2. folgt ferner: die zur Erreichung einer bestimmten Konzentration erforderlichen Zeiten sind umgekehrt proportional der Konstanten λ . Für die Halbwertszeiten ergibt sich z. B.:

$$t_1 : t_2 : t_3 = \lambda_3 : \lambda_2 : \lambda_1$$

Gefunden: $0,9 : 1,8 : 3,65 = 0,190 : 0,373 : 0,750$
 Berechnet: $0,924 : 1,848 : 3,696 = 0,188 : 0,375 : 0,750$

Aus der Proportionalität von λ und der spezifischen Oberfläche ergibt sich, daß die Geschwindigkeit, mit der eine Dialyse verläuft, der spezifischen Oberfläche des benutzten Dialysators direkt proportional ist, da nach Gleichung (4) der I. Mitteilung diese Geschwindigkeit der Konstanten λ proportional ist.

Ferner ergibt sich aus $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$ und der unter 1. angeführten Proportion, daß die nach der Zeit t erreichte Konzentration c_t eine Exponentialfunktion der spezifischen Oberfläche des verwendeten Dialysators ist.

Jena, Anorganische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1927.

Über neuartige Mischkristalle. VI.

Von D. BALAREW.

Experimenteller Teil mit R. KAISCHEW und G. KRATSCHEW.

Mit einer Figur im Text.

I. In der GRIMM'schen Arbeit¹⁾ steht: „Bei konstanter Ba^{++} - und SO_4^{--} -Ionenmenge und konstanter Temperatur wächst die in das Kristallgitter von BaSO_4 gebaute KMnO_4 -Menge mit der bei der Ausfällung in der Lösung befindlichen KMnO_4 -Menge bis zu einem Maximum von etwa 8 Molprozenten; bei weiterer Steigerung der KMnO_4 -Konzentration in der Lösung nimmt die eingebaute KMnO_4 -Menge wieder etwas ab.“ Woher die festgestellte Abnahme „der vom Kristallgitter des BaSO_4 eingebauten KMnO_4 -Menge“ kommt, erklärt GRIMM in seiner Arbeit nicht.

Von meiner Ansicht aus über die Natur der neuartigen Mischkristalle und speziell über die Natur der BaSO_4 -Systeme²⁾, ist die in Frage kommende Abnahme zu erwarten. Nämlich da das KMnO_4 während der Dauer des Wachsens der BaSO_4 -Kristalle auf ihren Oberflächen adsorbiert wird, müßte die Konzentration des Permanganats von einem gegebenen Punkt an einen bedeutenden Einfluß auf den Gang des Prozesses des Wachsens der Kristalle und dadurch einen Einfluß auf die Zahl und auf die Dimensionen der Capillaren, überhaupt auf die Porosität der BaSO_4 -Teilchen haben. Ein Abfall der Kurve mit der Koordinaten-Konzentration der KMnO_4 -Lösung, aus welcher das BaSO_4 auskristallisiert wird und die Menge des von gefällten Teilchen eingeschlossenen KMnO_4 , ist dabei zu erwarten.

Falls aber diese Erklärung richtig ist, so müßten

1. die entsprechenden Kurven für die anderen in den BaSO_4 -Teilchen eingeschlossenen fremden Salze von einem gegebenen Punkt an auch einen Abfall bzw. ein Minimum besitzen;

¹⁾ Z. Elektrochem. 30 (1924), 467.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 301; 162 (1927), 344; 163 (1927), 141; 165 (1927), 192.

2. müßte zwischen der in dem Innern der BaSO_4 -Teilchen eingeschlossenen Menge von fremden Salzen und dem Wassergehalt der BaSO_4 -Teilchen — als einem Maß für die Größe ihrer inneren Oberflächen — im allgemeinen ein Zusammenhang existieren und

3. müßte bei der Veränderung der Richtung der in Frage kommenden Kurven auch eine Veränderung der äußeren Formen, in welchen die BaSO_4 -Teilchen ausfallen, beobachtet werden.

Die Versuche haben diese drei Schlußfolgerungen glänzend bestätigt und dadurch auch die oben erwähnten GRIMM'schen Resultate erklärt.

Es wurde also der Prozeß des Fällens von BaSO_4 in Anwesenheit einiger fremden Salze untersucht.

Bei allen Versuchen wurde das BaSO_4 durch freie Diffusion gefällt.

Der Wassergehalt in den bei $95-100^\circ$ getrockneten Kristallen wurde durch Erhitzung (eine halbe Stunde lang bis zur Rotglut) bestimmt. Dabei werden auch kleine Mengen von den Alkalisulfaten abdampfen.

Nach der Calcinierung wurde die Masse mit KNaCO_3 geschmolzen, in dem abfiltrierten BaCO_3 das Ba bestimmt und der Prozentgehalt der entsprechenden fremden Sulfate bestimmt.

Nur bei den $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthaltenden Niederschlägen wurde durch 10 Minuten lange Calcinierung die gesamte Wasser- und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Menge bestimmt.

Aus den in der Tabelle 1 (S. 156) angegebenen Resultaten ersieht man:

1. daß bei der Erhöhung der Konzentration eines Salzes, das sich merklich auf der Oberfläche des BaSO_4 adsorbieren kann, die Menge des auf der inneren Oberfläche des bei gleichen Bedingungen gefällten BaSO_4 adsorbierten fremden Salzes zuerst immer steigt und von einer gegebenen Konzentration an abzufallen anfängt,

2. daß im allgemeinen dem größeren Wassergehalt — der nur im allgemeinen einer größeren inneren Oberfläche der gefällten Teilchen entspricht, eine größere Menge von eingeschlossenen fremden Salzen entspricht.

Die Resultate der mikroskopischen Untersuchungen der äußeren Formen der BaSO_4 -Teilchen sind in der letzten Kolonne der Tabelle 1 angegeben. Aus diesen Resultaten ersieht man, daß bei dem Anfang des Abfalls der Menge von eingeschlossenen

Tabelle 1.
Versuche mit $K_2SO_4 \cdot BaCl_2 \cdot KCl$.

Nr.	die eine Lösung	Diffundieren die zweite Lösung	die äußere Flüssigkeit	Gewichts- verlust bei Calcinierung in %	Alkalisulfat in der calci- nierten Masse in %	Mikroskopische Untersuchung der Niederschläge
1	n-BaCl ₂	n-KHSO ₄	Wasser	1,49	3,30	Fig. 1C deformiert, Fig. 1 b ¹⁾ Fig. 1C Fig. 1C Fig. 1B
2	n-BaCl ₂	n-K ₂ SO ₄	Wasser	1,42	5,71	
3	n-BaCl ₂	n-K ₂ SO ₄	5 g KCl im Liter	0,92	2,29	
4	n-BaCl ₂	n-K ₂ SO ₄	15 " " "	0,65	3,74	
5	n-BaCl ₂	n-K ₂ SO ₄	300 " " "	3,19	6,25	
Versuche mit (NH ₄) ₂ SO ₄ · BaCl ₂ · NH ₄ Cl.						
6	n-BaCl ₂	n-(NH ₄) ₂ SO ₄	17 g NH ₄ Cl im Liter	3,40	—	Fig. 3 a ¹⁾ Fig. 1 C, gemischt mit wenig Fig. 3 d u. c ¹⁾ Fig. 5 c ¹⁾ , weniger Fig. 1 C Fig. 3 b ¹⁾
7	n-BaCl ₂	n-(NH ₄) ₂ SO ₄	50 " " "	5,04	—	
8	n-BaCl ₂	n-(NH ₄) ₂ SO ₄	150 " " "	3,87	—	
9	n-BaCl ₂	n-(NH ₄) ₂ SO ₄	gesättigte Lös. von NH ₄ Cl	1,63	—	
Versuche mit Li ₂ SO ₄ · BaCl ₂ · LiCl.						
10	n-BaCl ₂	n-LiHSO ₄	Wasser	4,31	0,77	Fig. 3 a ¹⁾ Fig. 1 C, ein wenig eingegriffen Fig. 3 a ¹⁾ Fig. 3 b ¹⁾
11	n-BaCl ₂	n-Li ₂ SO ₄	Wasser	3,52	4,41	
12	n-BaCl ₂	n-Li ₂ SO ₄	11 g LiCl im Liter	3,58	1,77	
13	n-BaCl ₂	n-Li ₂ SO ₄	100 " " "	3,28	4,92	
Versuche mit Na ₂ SO ₄ · BaCl ₂ · NaCl.						
14	n-BaCl ₂	n-NaHSO ₃	Wasser	3,64	1,29	Fig. 3 a ¹⁾ Fig. 3 a ¹⁾ Fig. 1 C eingegriffen Fig. 1 b ¹⁾ , Fig. 5 c ¹⁾
15	n-BaCl ₂	n-Na ₂ SO ₄	Wasser	2,51	1,29	
16	n-BaCl ₂	n-Na ₂ SO ₄	35 g NaCl im Liter	2,91	3,84	
17	n-BaCl ₂	n-Na ₂ SO ₄	gesättigte Lös. von NaCl	1,70	1,64	
Versuche mit K ₂ SO ₄ · Ba(NO ₃) ₂ · KNO ₃ .						
18	n/2 · Ba(NO ₃) ₂	n/2 · K ₂ SO ₄	5 g KNO ₃ im Liter	3,03	4,64	Fig. 3 a ¹⁾ , Fig. 3 b ¹⁾ Fig. 1 C, sehr deformiert Fig. 1 b ¹⁾
19	n/2 · Ba(NO ₃) ₂	n/2 · K ₂ SO ₄	15 " " "	3,05	5,41	
20	n/2 · Ba(NO ₃) ₂	n/2 · K ₂ SO ₄	gesättigte Lös. von KNO ₃	2,01	1,40	

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 69.

fremden Salzen das BaSO_4 in allen Fällen in einfachen Prismen ausfällt, Fig. 1C, während vor und nach diesem Abfall die Kristallformen entweder vollkommen deformiert — Fig. 1b¹), Fig. 3b, c, d¹), oder mehr oder weniger unregelmäßig verwachsen sind — Fig. 1a¹), Fig. 3a.¹)

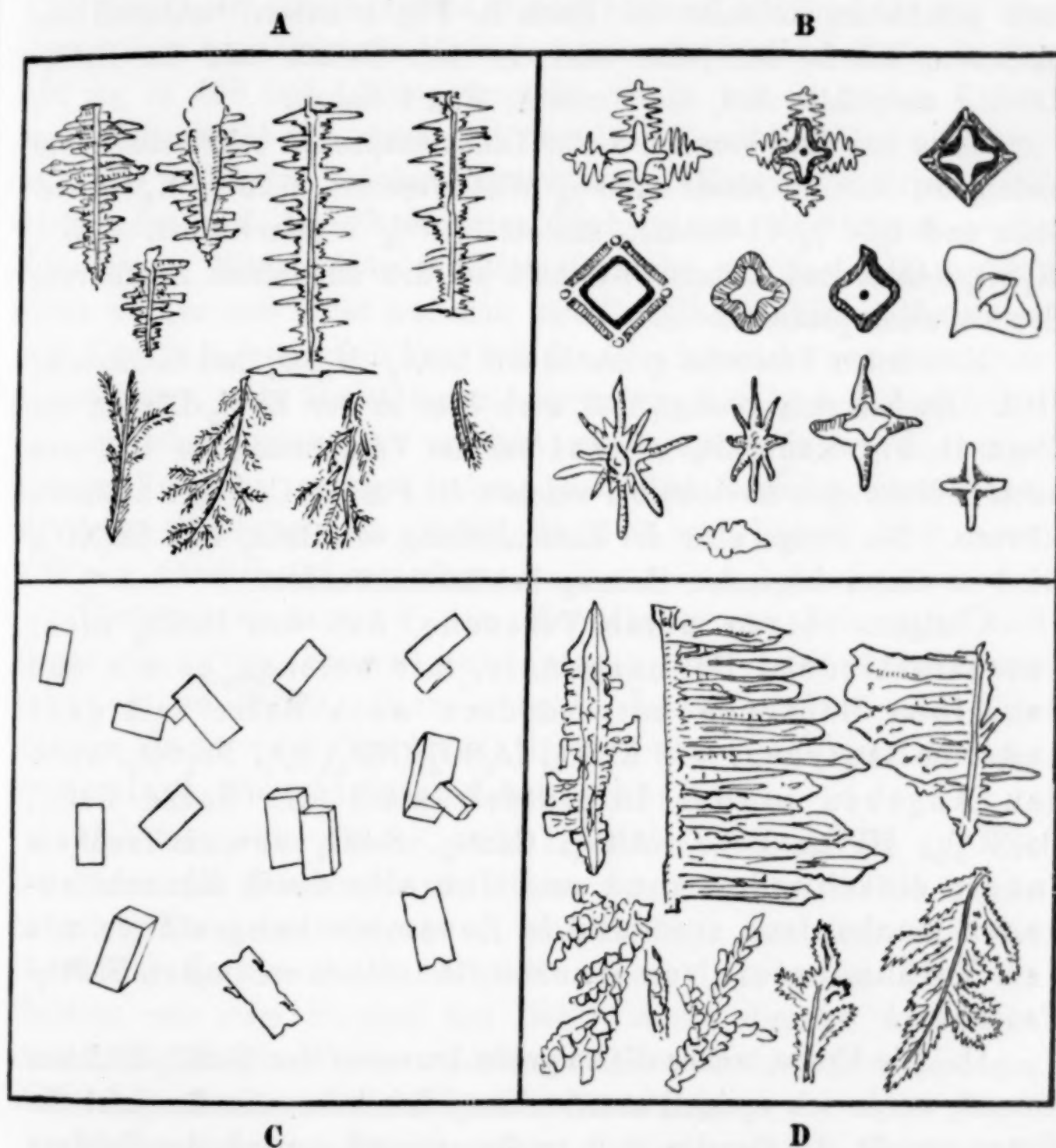


Fig. 1.

Weitere Schlußfolgerungen aus meinen oben angegebenen Resultaten kann man nicht ziehen, da es sich gezeigt hat, daß wegen der Verschiedenheit zwischen den spezifischen Gewichten der beiden fällenden Lösungen und dem spezifischen Gewicht der äußeren Flüssigkeit und der dadurch bedingten verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der in der Lösung vorhandenen Salze die Be-

¹) Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 69.

dingungen des Fällens bei der Methode der freien Diffusion während der Dauer des ganzen Prozesses des Ausfällens von BaSO_4 nicht vollkommen gleich bzw. vergleichbar sind. Das sieht man aus folgender meiner Beobachtungen. Bei der Ausführung des Versuchs 5 wurde beobachtet, daß die in der Mitte der äußeren Flüssigkeit gebildeten Kristalle die Form B, Fig. 1 haben, während die Teilchen, die in der Nähe oder in dem Gefäße mit der BaCl_2 -Lösung ausgefällt sind, die Form A, Fig. 1 haben.

Falls bei dem Versuch 5 der Diffusionsprozeß sehr schnell vor sich geht, hat die Masse 2,28% Wasserverlust, 5,25% K_2SO_4 -Gehalt und 0,56% Cl-Gehalt, anstatt 3,19% Wasserverlust, 6,25% K_2SO_4 -Gehalt und keinen Cl-Gehalt bei der langsamen Ausführung des Diffusionsprozesses.

Es wurden Versuche gemacht mit $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und rauchender HCl . Es hat sich gezeigt, daß auch hier in der BaCl_2 -Lösung die Form D, Fig. 1 ausfällt, während bei der Verdünnung der HCl man auch Bedingungen erreicht, bei welchen die Formen C, Fig. 1 ausfallen können. Die Frage aber der Einschließung von BaCl_2 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wird in einem folgenden Beitrag betrachtet werden.

Übrigens zeigen meine Versuche, daß das BaSO_4 nicht nur verschiedene Permanganate, mit welchen es ein und denselben Bautypus hat, sondern auch Salze mit ganz anderen Bautypen, wie K_2SO_4 , Li_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , nach den Angaben in der Literatur¹⁾ auch die Salze BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, HPO_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , CaSO_4 , SrSO_4 usw. in seinem Innern einschließen kann und daß alle diese Einschließungen mechanisch sind und in Zusammenhang stehen mit dem Vorhandensein von inneren Oberflächen in den BaSO_4 -Teilchen.

II. Die Frage, woher die so große Porosität der BaSO_4 -Teilchen kommt, werde ich speziell untersuchen. Ich habe mir für jetzt die Frage gestellt, ob dieselbe auch im Zusammenhang mit der Existenz von einigen Formen von diesem Salz steht, die bei ihrem Übergang in einander in dem Prozesse des Wachsens der Kristalle die Bildung der Capillaren der BaSO_4 -Teilchen bzw. die Vergrößerung der Feinheit der schon gebildeten bestimmen.

In der Literatur findet man Angaben, die diese Annahme möglich machen. So haben FRESSENIUS und HINTZ²⁾ durch Ver-

¹⁾ Gmelin-Kraut's, Handbuch der anorg. Chem. 1909, 2, 40.

²⁾ Z. analyt. Chem. 35 (1896), 170.

mischen von Lösungen mit bekanntem Gehalt an Ba(OH)_2 und H_2SO_4 die Löslichkeit des BaSO_4 in Wasser bestimmt. Sie haben beobachtet, daß erst bei 5 mg Gehalt von BaSO_4 in 400 cm^3 Wasser eine kaum sichtbare Fällung nach 24 Stunden entsteht. Daraus schließen die beiden Autoren, daß die 400 cm^3 Lösung mit etwa 4 mg BaSO_4 im Gleichgewicht stehen können, während die mit der elektrischen Leitfähigkeits-Methode bestimmte Löslichkeit des BaSO_4 0,92 mg in 400 cm^3 Lösung erreicht. Falls wir in beiden Fällen ein Gleichgewicht mit einer und derselben Form von BaSO_4 hätten, so müßte zweifellos bei den Versuchen von FRESSENIUS-HINTZ nach 24 Stunden auf dem Boden des Becherglases eine dünne weiße Schicht von Niederschlag mit dem Gewicht von fast 3,08 mg gebildet werden und nicht nur eine kaum sichtbare Fällung, da einerseits KÜSTER¹⁾ festgestellt hat, daß das Gleichgewicht zwischen einer ungesättigten oder übersättigten Lösung von BaSO_4 und dem festen Salz in sehr kurzer Zeit erreicht wird, andererseits, da einige meiner Versuche gezeigt haben, daß das Gewicht einer kaum sichtbaren Trübung von BaSO_4 in 400 cm^3 Lösung weit unter 3,08 mg, nämlich 0,3 mg wiegt.

Übrigens kann man die Resultate von FRESSENIUS und HINTZ in dem Sinne ausdeuten, daß aus einer ganz schwach an BaSO_4 übersättigten Lösung eine viel löslichere Form von ihm kristallisiert als die Form, die aus einer stark übersättigten Lösung ausfällt.

Die Form, die eine so große Löslichkeit besitzt, wie aus den Resultaten von FRESSENIUS und HINTZ folgt, konnte ich bei meinen bisherigen Versuchen nicht in so großer Menge darstellen, daß eine Identifizierung der Form möglich wäre. Ich konnte aber die Existenz von zwei Formen des BaSO_4 durch direktes Ausmessen ihrer Löslichkeit in Wasser entdecken. Diese direkten Ausmessungen waren interessant auch in folgender Beziehung:

RIESENFELD und FELD²⁾, später J. MEYER und R. FRIEDRICH³⁾ haben festgestellt, daß bei dem Auflösen von BaSO_4 in konzentrierter H_2SO_4 eine Komplexbariumschwefelsäure entsteht. Einige analytische Angaben und mikroskopische Beobachtungen haben mich vor einigen Jahren dazu geführt⁴⁾, anzunehmen, daß auch in wäß-

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 261.

²⁾ *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 286.

³⁾ *Z. phys. Chem.* 101 (1922), 798.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 69.

riger Lösung von BaSO_4 die Anionen einer Komplexbariumschwefelsäure in meßbarer Konzentration vorhanden sein müssen.

Die Richtigkeit dieser Annahme könnte man auch auf Grund einer direkten Ausmessung der Löslichkeit des BaSO_4 bestätigen.

Es wurde gearbeitet mit folgenden Präparaten von BaSO_4 .

Präparat I, dargestellt durch tropfenweises Fällen einer $n/1$ - BaCl_2 - und $n/1$ - H_2SO_4 -Lösung in kochendem Wasser, das ganz schwach angesäuert ist — 1 cm^3 rauchende HCl zu 1000 cm^3 Wasser.

Präparat II, dargestellt wie I, aber das Wasser stark angesäuert — 660 cm^3 Wasser und 330 rauchende HCl .

Präparat III, dargestellt durch stromweises Niederfallen in der Kälte, eine $n/10$ - H_2SO_4 - mit einer $n/10$ - BaCl -Lösung.

Die Präparate wurden nicht filtriert, sondern durch längeres Stehenlassen unter warmem Wasser und Dekantieren — mehr als 50 mal — ausgewaschen. Da von dem gefällten BaSO_4 bei der Calcinierung immer HCl und H_2O abgehen, wurden die gut ausgewaschenen Präparate zuerst bei schwacher Rotglut calciniert, dann mit HCl gekocht — falls bei der Calcinierung BaS , BaO , BaCO_3 gebildet worden seien — und dann wieder durch längeres Stehenlassen unter warmem Wasser und Dekantieren — wieder mehr als 50 mal ausgewaschen.

Die Löslichkeit der Präparate wurde nach folgender direkten Methode bestimmt.

Ein Teil von dem weißen Teig, der nach dem Dekantieren zurückbleibt, wurde nach dem Abdampfen seiner kleinen Menge Wasser eine Stunde lang in einem Platintiegel bis zur schwachen Rotglut — in einem elektrischen Ofen, der solche Glut als Maximum gibt — erhitzt und dann der größere Teil von dem auf diese Weise gereinigten und getrockneten BaSO_4 in ein Liter Wasser gebracht. Nach einstündigem Umrühren mit einem elektrischen Rührer wurde die klare Lösung — die vollkommene Klärung kommt nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde — durch ein Filter filtriert. Die in dem Becherglas zurückgebliebene BaSO_4 -Masse wurde wieder mit einem Liter Wasser eine Stunde lang umgerührt usw. Zuletzt wurde die ganze Masse des BaSO_4 von dem Becherglas auf den Filter übertragen — dazu braucht man ungefähr 150 — 170 cm^3 reines Wasser und der Filter in demselben Platintiegel verbrannt, in welchem ein Teil von der gewogenen BaSO_4 -Masse zurückgeblieben war. Die Verminderung des Gewichts des BaSO_4 kommt von der Auflösung desselben in

dem gebrauchten Volum von Wasser. Jeder Versuch wurde mit neuer Menge von BaSO₄ ausgeführt.

In der Tabelle 2 sind die Resultate von den nach dieser Methode ausgeführten Messungen der Löslichkeit der oben angezeigten BaSO₄-Präparate angegeben.

Tabelle 2.

Nr.	Präparat	BaSO ₄ in g	Aufgelöste Menge BaSO ₄ in g	Ge- brauchtes Wasser in Liter	t°	cm ³ zum Über- tragen des BaSO ₄	Korre- ktion in mg	1 Liter Wasser löst BaSO ₄ in mg
1	I	2,9564	0,0049	2	20	154	0,1	2,3
2		0,6534	0,0076	3	21	160	0,1	2,4
3	II	1,2558	0,0105	3	23	150	0,1	3,4
4		0,8536	0,0102	3	22,5	156	0,1	3,3
5		1,7689	0,0072	2	20,5	144	0,2	3,4
6		1,3361	0,0040	1	20,5	138	0,4	3,6
7		5,0951	0,0158	7	20	157	—	2,3
8	III	0,6254	0,0075	3	20	140	0,1	2,4
9	II mit Keimen von I.							
		1,1370	0,0047	2	19,5	199	0,2	2,2
10	II nach 24 stündigem Stehenlassen mit einer n/2-BaCl ₂ -Lösung und vollkommenem Auswaschen.							
		1,5090	0,0048	2	19,5	197	0,2	2,2
	1 Liter Wasser löst von dem Präparat I und III bei 18—20° 2,3 mg.							
1	"	"	"	"	"	II bei 18—20° 3,3 mg.		

Aus diesen Resultaten ersieht man, daß

1. wirklich unter den oben angegebenen Bedingungen des Fällens zwei Formen von BaSO₄ ausfallen, von welchen jede ihre eigene Löslichkeit besitzt.

2. Die eine Form (Präparat II) ist gegen die anderen (Präparate I und III) in der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur metastabil und kann spontan — von selbst (Versuch 7), beim Zufügen von Keimen der stabilen Form (Versuch 10), beim Zufügen eines Volumens von BaCl₂-Lösung zu ihrer gesättigten Lösung (Versuch 10)— in die stabile Form übergehen.

3. Das BaSO₄ ist in seiner gesättigten Lösung vollkommen und einfach dissoziiert, da die Löslichkeit des aus einer schwach angesäuerten Lösung des in der Kälte und in der Hitze ausgefällten Präparates sowohl nach der direkten Methode als auch nach der elektrischen Leitfähigkeitsmethode vollkommen miteinander übereinstimmen.

Nach der OSTWALD'schen Stufenregel könnte man erwarten, daß während der Dauer des Prozesses des Fällens von BaSO_4 zuerst die FRESSENIUS-HINTZ'sche Form gebildet wird (Löslichkeit 10 mg im Liter Wasser bei 20°), welche in die von mir entdeckte metastabile Form (Löslichkeit — 3,3 mg) und erst dann in die stabile bei gewöhnlichen Bedingungen (Löslichkeit 2,3 mg im Liter bei 18°) übergeht.

Falls diese Umwandlungen in der schon formierten festen Phase wirklich vor sich gehen, so werden sie zweifellos die Feinheit der Capillaren der BaSO_4 -Teilchen vergrößern. Die Frage nach der Darstellung eines vollkommen homogenen, von den fremden Salzen — auch Permanganaten — ungereinigten BaSO_4 kompliziert sich dabei zu sehr, weil jede Form von BaSO_4 ihren spezifischen Adsorptionskoeffizienten zu dem gegebenen fremden Salz haben wird, und weil nach der Formierung des festen Systems die Abgleichung der in ihm verteilten fremden Salze sehr langsam vor sich gehen würde.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Die Eigenschaften flüchtiger Hydride.

Die Bildung einer Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ und das binäre System $\text{HCl}-\text{N}_2\text{O}$.

VON ALFONS KLEMENC und OSWALD KOHL.

Mit 3 Figuren im Text.

Mit der valenzchemischen Sättigung ist die weitere Bindungsfähigkeit einer Verbindung meist noch nicht abgeschlossen. Es können sich Molekularverbindungen in großer Zahl bilden, deren Entstehung auf Kräfte zurückzuführen sein werden, die elektrostatischer und elektrodynamischer Natur sind. Die Assoziationen werden auf eine asymmetrische Ladungsverteilung in der Molekel, die Dipolmomente, zurückgeführt¹⁾ und man hat es auch versucht, Molekularverbindungen durch solche zu erklären.²⁾ Ammoniak, Wasser, wohl auch Schwefelwasserstoff und die Halogenwasserstoffe haben noch sehr hohe Protonenaffinitäten³⁾, die sie zu weiteren Umsetzungen befähigen. Vielfach hat man die Eigenschaft einer Verbindung, Molekularverbindungen zu bilden, untersucht; die sich dabei betätigenden „Restvalenzen“ aber meist an hochmolekularen Verbindungen studiert, so daß es schwer ist, hier einfache Vorstellungen über die in's Spiel kommenden Kräfte zu entwickeln.

Es ist deshalb nicht ohne Interesse, die Verbindungsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren systematisch zu studieren, welche die einfachst gebauten Verbindungen darstellen, deren Eigenschaften als Gase sehr weitgehend nach allen Richtungen hin untersucht und bekannt sind.

In den Halogenwasserstoffen hat man eine sehr stark deformierte (polarisierte) Elektronenhülle des Halogens anzunehmen, die beim Einbau des Protons in derselben sich ausbildet.⁴⁾ Dadurch nun,

¹⁾ DEBYE, *Phys. Z.* 21 (1920), 178; KEESOM, *Comm. Leiden* 1912—1916; *Phys. Z.* 22 (1921), 129; 23 (1922), 225.

²⁾ MAGNUS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 289.

³⁾ GRIMM, *Z. Elektrochem.* 31 (1925), 474; *Handbuch der Physik* 24 (1927), 518.

⁴⁾ Siehe die zusammenfassende Literatur darüber: GRIMM, l. c. *Handbuch*.

daß der Wasserstoffkern in der Elektronenhülle tief eindringend gleichsam darin verschwindet, entsteht ein Gebilde, in welchem die Kernladung des Halogens um eins vermehrt erscheint. Man erhält also in diesem besonderen Fall eine Verbindung, welche dem Typus eines Edelgases ähnlich sein wird. Man kann z. B. die Bildung des Chlorwasserstoffes folgendermaßen darstellen:

	$\text{Cl} + \text{H} = \text{HCl}$			Ar
Kernladung . . .	17	1	18	18
Elektronenzahl . .	18	0	18	18
Masse	35	1	36	36

Es zeigt sich tatsächlich ein Zusammenhang zwischen Chlorwasserstoff und Argon in allen dipolfreien Eigenschaften.¹⁾

Für den Chlorwasserstoff ist noch eine weitere Protonenaffinität vorhanden, die zur Entstehung des positiven Ions H_2Cl^+ führen kann, welches eine dem Kaliumion K^+ ähnliche Eigenschaft haben wird. Man kann dies folgendermaßen darstellen:

	$\text{HCl} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Cl}^+$			K^+
Kernladung . . .	18	1	19	19
Elektronenzahl . .	18	0	18	18
Masse	36	1	37	39

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff haben eine verschieden große Protonenaffinität und es ist zu erwarten, daß beim passenden Einwirkenlassen der beiden Komponenten ein unter Energieabnahme verlaufender Vorgang zur Bildung der Verbindung $\text{H}_2\text{Cl}^+ \cdot \text{Br}^-$ führt.

Die im vorstehenden skizzierte Anschauung ist die von GRIMM¹⁾ entwickelte Theorie über flüchtige Hydride, auf den besonderen Fall angewendet.

Es hat sich nun gezeigt, wie in dieser Arbeit ausgeführt werden soll, daß tatsächlich zwischen Chlor- und Bromwasserstoff eine feste Verbindung entsteht von der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$, deren freie Dissoziationsenergie weit größer ist als die freie Verdampfungsenergie der Komponenten.²⁾

Feste Stoffe, die Ionengitter bilden, die also heteropolar³⁾ gebaut sind, werden keine ausgesprochene Affinität aufeinander ausüben. Es bilden KBr und KCl eine lückenlose Reihe von Misch-

¹⁾ GRIMM, l. c.

²⁾ Andeutungen, daß solche Komplexe sich bilden könnten, finden sich bereits an einer Stelle bei G. N. LEWIS: „Valence and the atomic structure of Atoms and Molecules“; siehe die deutsche Übersetzung von G. WAGNER und H. WOLFF, Vieweg & Sohn, 1926.

³⁾ Über die von KOSSEL abweichende Verwendung dieses Begriffes vgl. ebenfalls GRIMM, Handbuch S. 506.

kristallen.¹⁾ Doch Stoffe, welche im festen Zustande aus Molekül-gittern aufgebaut sind, wie dies bei den Halogenwasserstoffen der Fall ist,²⁾ erfahren dadurch keine Änderung des vorgenannten Verhaltens in kondensiertem Zustand.

Ob nun das Pseudoatomion H_2Cl^+ im festen Körper die Gitterpunkte besetzt wie das Kaliumion in dem Kaliumbromid, wird erst eine weitere Untersuchung entscheidend zeigen können. Es ist nämlich noch nicht bewiesen, ob sich wirklich aus den beiden nicht-polaren Komponenten³⁾ eine polare Verbindung gebildet hat, oder ob diese ihre Entstehung den Dipolmomenten verdankt, welche beiden Komponenten eigen ist.

Um zu sehen ob Chlorwasserstoff mit einem typisch unpolaren Gas N_2O auch eine Verbindung eingeht, ist noch das System $\text{N}_2\text{O}-\text{HCl}$ untersucht worden. Es zeigte sich, wie zu erwarten, keine Verbindung an.

Darstellung der Gase.

1. Chlorwasserstoff. HCl wurde im Prinzip nach dem Vorgang von D. McINTOSH und B. D. STEELE⁴⁾ durch Einwirken konzentrierter H_2SO_4 auf umkrystallisiertes NaCl entwickelt. Es wurde mit konzentrierter H_2SO_4 getrocknet und dann in einem U-Rohr mit flüssiger Luft verflüssigt. Hatte sich eine genügende Menge kondensiert, brodelte das Gas durch die Flüssigkeitsschicht und wurde so einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Gas wurde dann in ein birnförmiges Gefäß geleitet und hier nochmals mit flüssiger Luft ausgefroren. Dann wurde gegen das Entwicklungsgefäß abgeschmolzen und die ganze Apparatur auf einige tausendstel Millimeter evakuiert. Hierauf ließ man das Gas langsam verdampfen und es nochmals durch ein gekühltes U-Rohr streichen, wodurch wieder eine Fraktionierung bewirkt wurde. Das so gewonnene Gas wurde nun völlig rein in R_1 (Fig. 1) gesammelt.

2. Bromwasserstoff. Die Darstellung von HBr erfolgte ebenfalls nach dem Vorgange von McINTOSH und STEELE⁴⁾ aus Br , rotem gewaschenen Phosphor und H_2O . Zur völligen Befreiung von Br und Phosphorverbindungen wurde es durch ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr und dann durch einen mit Glassplittern und Glaswolle beschickten Turm geleitet. In beiden Gefäßen befand sich

¹⁾ JELLINEK und ITTELSONN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 139.

²⁾ REIS, *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 408, 412; *Z. Phys.* 1 (1927), 299.

³⁾ GRIMM, l. c.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* 55 (1906), 129.

als Reinigungsmasse ein Brei von rotem Phosphor und konzentriertem HBr. Das Gas wurde dann mit flüssiger Luft in einem U-Rohr verflüssigt und auf die bei HCl angewendete Art weiter gereinigt und im Ballon R_2 gesammelt.

Bei Benutzung von P_2O_5 als Trockenmittel werden beide Gase durch Phosphorhalogenverbindungen verunreinigt,¹⁾ insbesondere erhält man beim Abkühlen mit flüssiger Luft beim HBr ein rotgelb gefärbtes Präparat, wie auch wir beobachten konnten. Gase, die mit P_2O_5 getrocknet wurden, sind dann verworfen worden. Nach oben angegebener Weise gereinigtes HBr zeigt auch bei den tiefsten Temperaturen eine rein weiße Farbe; eine Zersetzung durch Licht trat im Ballon R_2 auch nach monatelangem Stehen nicht ein, was jedenfalls für die große Reinheit des verwendeten Gases spricht.

Die Tensionen der beiden verwendeten Gase HCl und HBr sind bereits von McINTOSH und B. D. STEELE,²⁾ und zwar HCl und HBr, sowie HCl von A. STOCK, F. HENNING, E. KUSS³⁾ untersucht worden. In der folgenden Tabelle sind die so gefundenen mit unseren vereinigt. Man sieht, daß die Messungen mit denen von STOCK innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die ziemlich beträchtlichen Abweichungen von den Messungen von McINTOSH und B. D. STEELE dürften darauf zurückzuführen sein, daß McINTOSH Gase zu seinen Untersuchungen benützte, die mit Phosphorhalogenverbindung etwas verunreinigt waren.

t°	HCl			HBr	
	A. STOCK etc.	D. Mc INTOSH	Unsere Messung	D. Mc INTOSH	Unsere Messung
— 70	—	—	—	704	720
— 75	—	—	—	546	551
— 80	—	896	998	423	416
— 85	761	673	752	321	309
— 90	569	493	561	247	222
— 95	417	363	411	195	154
— 100	299	270	293	147	105
— 105	210	196	207	90	69
— 110	134	138	142	—	—

3. Stickstoffoxydul. Das Gas wurde nach den Angaben von BURELL ROBERTSON⁴⁾ aus NH_4NO_3 dargestellt. Die Reinigung er-

¹⁾ G. H. BAILEY und G. G. FOWLER, *Journ. Chem. Soc.* 53 (1888), 755; Ganz neuerdings hat BODENSTEIN auf diese gefährliche Natur des P_2O_5 hingewiesen *Journ. Americ. chem. Soc.* 49 (1927), 1416.

²⁾ l. c.

³⁾ *Ber.* 54 (1927), 1416.

⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* 37 (1915), 2691.

folgte durch Waschen des Gases mit KOH und konzentrierter H_2SO_4 , Kondensieren mit flüssiger Luft, Auspumpen der ganzen Apparatur auf einige tausendstel Millimeter und dann nach der beim HCl beschriebenen Methode. Die Tension des Stickstoffoxyduls ist in dem untersuchten Temperaturgebiet von BURELL ROBERTSON¹⁾ gemessen worden. In der Tabelle sind die Ergebnisse dieses Forschers mit unseren Messungen zusammengestellt.

t°	Unsere Messung p	ROBERTSON p	t°	Unsere Messung p	ROBERTSON p
-85	951	1040	-105	164	176
-90	635	695	-110	99	107
-95	414	456	-115	59	61
-100	267	287	-120	34	35

Beschreibung des Apparates.

In der Fig. 1 stellen R_1 und R_2 die beiden Gasbehälter dar. Kolben R_1 und R_2 haben je einen Inhalt von 15 Liter und wurden zuerst sorgfältig gereinigt und tagelang im Hochvakuum erhitzt und getrocknet, ein Vorgang, der

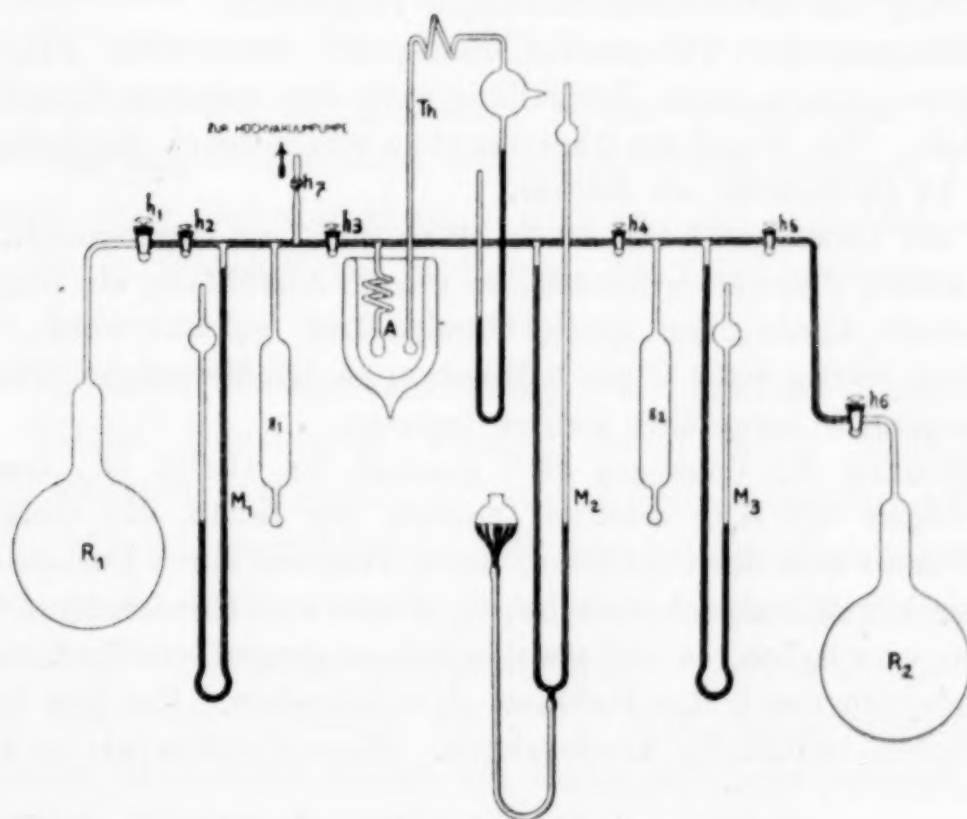


Fig. 1.

öfters nach Einstellen normalen Druckes und abermaliger Evakuierung wiederholt wurde. Zum Abschluß gegen die übrige Apparatur dienten die beiden großen, mit schräger Bohrung versehenen Quecksilberhähne h_1 und h_6 . Als Schmiermittel diente bei allen Hähnen Gummifett. Da die beiden Gase bei Luftzutritt das Fett etwas angreifen, wurden als Schutz zwei kleinere

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37 (1915) 2691.

Hg Hähne h_2 und h_3 eingeschaltet, die mit den Ballons durch 3 mm starke, spiralförmig gebogene Capillaren verbunden waren; dies erleichterte die Handhabung der Apparatur sehr wesentlich. Bis auf die beiden schon mit den entsprechenden Gasen gefüllten Kolben R_1 und R_2 wurde der ganze Apparat vollkommen evakuiert. Zur Druckmessung konnte Hg ohne weiteres verwendet werden, da es bei Luftabschluß von den beiden Halogenwasserstoffen, besonders von HCl nicht merklich angegriffen wird.¹⁾

Der Teil, in dem die Tensionsmessungen der Gemische vorgenommen wurden, befindet sich zwischen den Hg-Hähnen h_3 und h_4 . Das Kölbchen A befindet sich am Ende einer etwa 15 cm langen, 3 mm starken dünnwandigen Glasspirale; es hatte 5 cm³ Inhalt und war zwecks besserem Temperatúrausgleich aus dünnwandigem Glas geblasen. Die Tensionen wurden am Manometer M_2 abgelesen. Da der dem Gase zur Verfügung stehende Raum möglichst gering sein mußte, um die durch Abgabe des Gases in der Flüssigkeit eintretende Konzentrationsänderung möglichst klein zu halten, war das Manometer mit einem Niveaugefäß verbunden, durch dessen Heben und Senken der Stand des Hg im kürzeren Schenkel stets gleich gehalten wurde. Der offene Teil des Manometers war um etwa 50 cm verlängert, um auch etwas größere Drucke als den Atmosphärendruck messen zu können. Die Verbindung zwischen h_3 und h_4 bildet eine 20 cm lange Capillare. Sämtliche Glasteile waren verschmolzen, auch bei der Herstellung der reinen Gase wurde selbstverständlich die Anwendung von Schlauchverbindungen vermieden.

Zur Messung der Temperatur diente ein Stock'sches PH_3 - und NH_3 -Tensionsthermometer²⁾, deren Herstellung nach den Angaben Stock's sehr sorgfältig geschah. Die Kugel des Thermometers wurde durch die Spirale gesteckt und diente so gleichzeitig als Rührer.

D ist ein Dewargefäß von 20 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Als Badflüssigkeit wurde Petroläther benützt, zu dessen Abkühlung ein Kupferzylinder nach A. Stock³⁾ diente, der durch flüssige Luft gekühlt wurde. Der Temperaturanstieg betrug etwa 1° pro 5 Minuten, so daß Messungen leicht bei konstanter Temperatur ausgeführt werden konnten.

Die Messung des Volumens HCl geschah im Gefäß G_1 , dessen Inhalt durch Auswägen mit H_2O ermittelt wurde; der Inhalt des Gefäßes betrug $v = 894 \text{ cm}^3$ samt den der Capillaren, deren Volumen durch Rechnung ermittelt wurde. Der kugelförmige Ansatz bei G_1 diente zum Kondensieren des Gases; dadurch war es möglich, es auf etwaige Beimengungen von Luft und von Zersetzungsprodukten durch das Hahn Fett zu untersuchen. Das Gas ließ sich bei allen Versuchen vollständig kondensieren. Hierauf ließen wir es verdampfen,

¹⁾ BERTHELOT, *Compt. rend.* 89 (1879), 684; G. H. BAILEY u. G. I. FOWLER, *Journ. Chem. Soc.* 53 (1888), 755; GRAY, *Journ. chim. Soc. Trans.* 95 (1909), 1633; SCHEUER, *Z. phys. Chem.* 68 (1909), 575; ABEGG's Handbuch der anorganischen Chemie IV, II. Kap. 67, 276; BRAUNER, „Kritik der Atomgewichtsbestimmung von Chlor“, sowie: „Chemisches Verhalten von Bromwasserstoff.“ Bromwasserstoff greift jedoch mit der Zeit, wohl unter dem Einfluß des Fettes, die blanken Quecksilberkuppen der Manometer an.

²⁾ *Ber.* 54 (1921), 1119.

³⁾ *Ber.* 53 (1920), 756.

dann wurde einige Zeit gewartet, bis das Gefäß Zimmertemperatur angenommen hatte, Temperatur und Druck in M_1 (Durchmesser der Röhre 10 mm) wurde abgelesen, die durch Veränderung des Hg-Standes in M_1 hervorgerufene Volumenänderung berücksichtigt, schließlich wurde h_3 geöffnet und die gewünschte Menge Gas in A kondensiert. h_3 wurde geschlossen und neuerdings nach einiger Zeit T , p und v abgelesen.

HBr wurde in ähnlicher Weise in G_2 ($v = 543 \text{ cm}^3$) gemessen. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei HCl.

Ausführung der Messung. Um in A gute Durchmischung zu erreichen, ließen wir die Gase einige Male verdampfen und sich wieder kondensieren. Der mit Petroläther gefüllte, schon vorher vorgekühlte Dewar D wurde unter A gestellt und neuerdings mit flüssiger Luft gekühlt. Durch Schütteln von A und Rühren mit der Kugel des Stock'schen Thermometers, stellte sich der Temperaturausgleich bald ein und die Messung konnte beginnen. Sie erfolgte so, daß am Stock'schen Thermometer die Tensionen, aus denen sich die Temperatur berechnen läßt, abgelesen wurde, und am Manometer M_2 die Drucke des untersuchten Gemisches. Die Messung einer Konzentration dauerte etwa 4^h. Nach Beendigung eines Versuches wurde eine neue Menge HCl bzw. HBr hinzugelassen und die neue Konzentration in gleicher Weise untersucht. Es lassen sich mittels der Apparatur auch bei einheitlichen Körpern Tensionen bis tief hinab ohne Schwierigkeiten messen, bei Gemischen jedoch tritt, wenn sie in fester Form vorliegen, das Gleichgewicht zu langsam ein, so daß man je nach den Bedingungen bei gleicher Temperatur und gleicher Zusammensetzung verschiedene Tensionen beobachtet. Solche Messungen wurden nicht mehr berücksichtigt.

Wie die Messungen ergeben, bildet sich eine Verbindung HCl-HBr, die bei 50% Mischungsverhältnis eine starke Druckabnahme zeigt. Diese ist so groß, daß eine Extrapolation auch bei Punkten, die schon nahe an 50% liegen, unzulässig wäre. Zur möglich sicheren Bestimmung des Dampfdruckes bei 50% Mischungsverhältnis, also der Verbindung (HCl-HBr), mußte ein neuer Apparat benützt werden, der es gestattet, die Mischung genauer einzustellen.

Der Apparat war ähnlich wie der schon beschriebene gebaut. Beide Gase wurden nacheinander in demselben Gefäß (Inhalt 40 cm³) bei ganz genau bekannten Größen, wie Temperatur, Druck und Volumen zuerst abgemessen und dann in einem anderen dünnwandigen Gefäß mit flüssiger Luft ausgefroren. Die intensive Mischung geschah vorher in einem zehnmal größeren Gefäß durch oftmaliges Kondensieren und Verdampfen. Durch die geringfügige Verschiedenheit

des Litergewichtes bedingte Volumkorrektur war soweit als notwendig berücksichtigt.¹⁾ Das Verhältnis, welches getroffen wurde, war 100 Mol HCl/MolHCl + MolHBr = 49,88. Es war demnach eine Spur Bromwasserstoff zu viel. In der Tabelle sind die Messungsergebnisse niedergelegt. Die Genauigkeit der in Millimeter angegebenen Tensionen beträgt etwa $\pm 5\%$, die der Konzentrationen $\pm 0,5\%$. Im neuen Apparat konnte die Fehlergrenze auf 2% herabgedrückt werden. *E* als Index bei einer Zahl bedeutet, daß dieser Wert in der Zeichnung (Koordinaten $1/T \log p$) durch Extrapolation gefunden worden ist.

Mol-% HCl	0	22,59	32,40	41,74	49,88	51,44	55,94	71,67	83,76	100
-75°	551	732 _E	765 _E	817 _E	528 _E	899 _E	1032 _E	—	—	1291 _E
-80	416	570 _E	597 _E	661	412	702 _E	812	884 _E	966 _E	998 _E
-85	309	438 _E	460 _E	517	317	542	624	675 _E	731 _E	752
-90	222	330	349	401	240	412	465	506	537	561
-95	154	246	262	308	180	307	338	375	392	411
-100	105	182	195	236	134	225	245	264	284	293
-105	69	130	141	176	98	161	174 _E	184	200	207
-110	45	109	102	130	70	113	—	129	138	142
-115	30	90	77	93	49	80	—	92	99	95
-120	19	76	62	66	33 _E	58	—	66	73	62
-125	12	66	52	45	—	43	—	—	—	39
-130	—	59	44	30	—	32	—	—	—	24
-135	—	—	40	—	—	24	—	—	—	—

In der folgenden Zusammenstellung sind die Zahlen für runde Konzentrationen angegeben.

Mol-% HCl	0	10	20	30	40	49,88	60	70	80	90	100
-75°	551	628	697	759	816	528	1076	1149	1202	1248	1291
-80	416	483	545	602	654	412	845	898	937	969	998
-85	309	363	414	462	508	317	645	683	715	740	752
-90	222	271	316	356	393	240	481	508	531	547	561
-95	154	191	227	264	302	180	350	371	388	401	411
-100	105	139	173	204	232	134	252	266	278	286	293
-105	69	97	123	148	172	98	179	187	194	201	207
-110	45	73	97	116	128	70	128	132	135	139	142
-115	30	58	79	90	92	49	93	98	99	98	95
-120	19	39	55	64	64	33	69	74	74	69	62

¹⁾ Litergewicht der HCl: 1,6392 (GRAY und BART, *Trans. Chem. Soc.* 95 (1902), 1633; 1,6392 SCHEUER, *Wien. Ber.* 123 (2a) (1914). Litergewicht der HBr: 3,6444 (MOLES, *Journ. chim. phys.* 14 (1916), 389; 3,6442 REIMANN, l. c. 15 (1917), 293; 3,6441 MURRAY, l. c. 15 (1917), 334.

In der Fig. 2 sind die unmittelbaren Ergebnisse der Messung graphisch dargestellt, in welcher der enorme Druckabfall ersichtlich ist, sobald sich die

Zusammensetzung HCl/HBr der Eins nähert.

Es bildet sich bei 50 Mol-% eine Verbindung HCl·HBr, welche um diesem Bereich herum bis gegen -70° noch als fester Körper beobachtet werden kann. Die Verbindung wird sich mit ihrem Dampf und bei einem Überschuß der Komponenten auch mit diesen ins Gleichgewicht setzen. Man wird allgemein bei Anwesenheit der festen Verbindungen die Gleichungen haben:

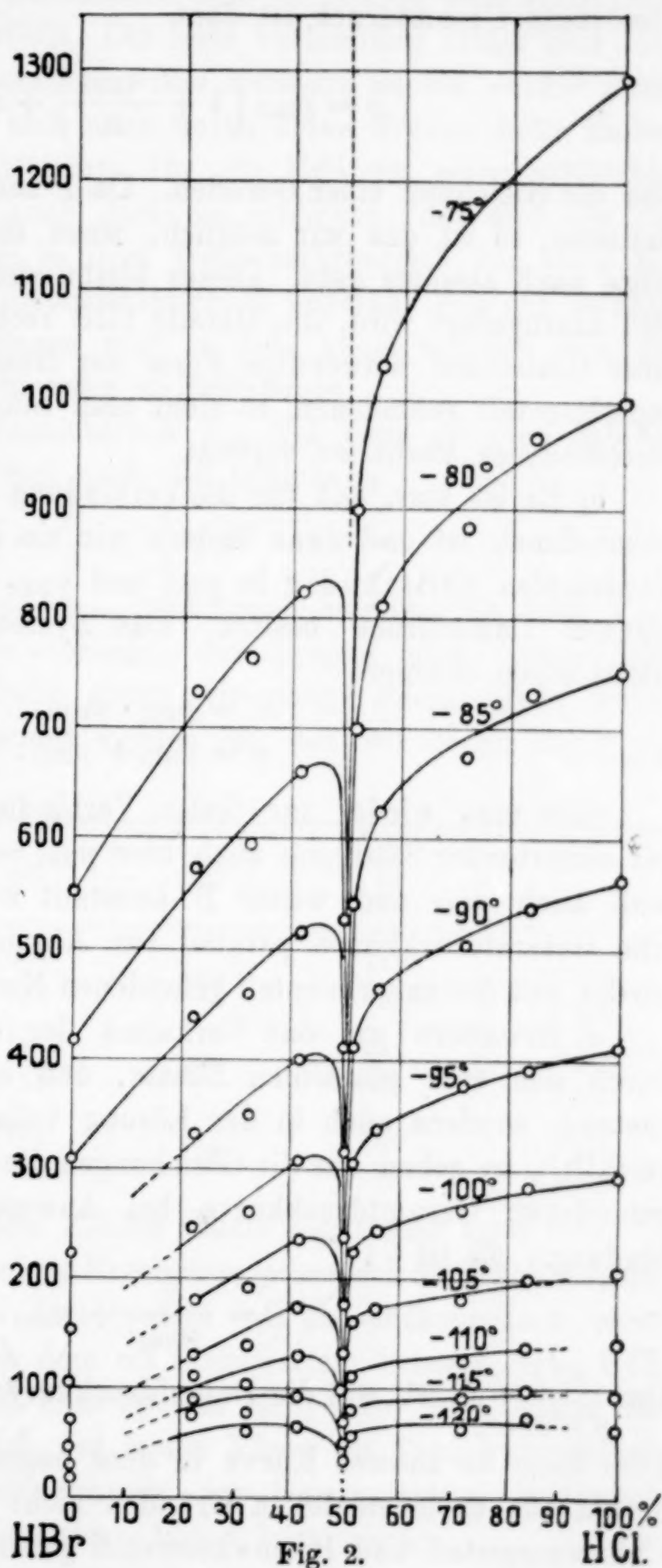
$$k = \frac{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{HBr}}}{p_{\text{HCl} \cdot \text{HBr}}},$$

$$p = p_{\text{HCl}} + p_{\text{HBr}} + p_{\text{HCl} \cdot \text{HBr}},$$

$p_{\text{HCl} \cdot \text{HBr}}$ ist der Dampfdruck der Verbindung, P der Gesamtdruck.

a) Gibt man zur Verbindung bei einer bestimmten Temperatur etwas flüssiges HBr (d. h. wir bewegen uns in der Kurve Fig. 2 von der Mitte nach links),

so wird von der festen Verbindung Lösung bis zur Sättigung eintreten, der Druck p_{HBr} wird dann π_{HBr} werden. Gibt man weitere Mengen



HBr dazu, so wird, solange die feste Verbindung noch vorhanden ist, π_{HBr} sich nicht ändern können, es wird $\pi_{\text{HBr}} = \text{konstant}$. Der gemessene Gesamtdruck ist dann

$$p = p_{\text{HCl}} \left(1 + \frac{\pi_{\text{HBr}}}{K} \right) + \pi_{\text{HBr}},$$

also die Gleichung einer Geraden. Da P zunehmen muß, wenn p_{HCl} zunimmt, so ist das nur möglich, wenn die Gerade links von der Mitte nach abwärts geht. Dieses bleibt gleich, wenn statt HBr nun HCl hinzugefügt wird, die Gerade fällt rechts ab. Vergleicht man diese theoretisch notwendige Form der Gesamtdruckkurve mit der experimentell gefundenen, so sieht man sofort, daß hier ein grundverschiedenes Verhalten vorliegt.

b) Es ist klar, daß für die Verbindung eine andere Eigenschaft anzunehmen ist und zwar ändern wir sie dahin ab, daß sie beim Verdampfen vollständig in p_{HCl} und p_{HBr} dissoziiert, somit keinen eigenen Dampfdruck besitzt. Das System ist dann durch die Gleichungen definiert

$$\begin{aligned} k' &= p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{HBr}}, \\ p &= p_{\text{HCl}} + p_{\text{HBr}}. \end{aligned}$$

Gibt man wieder zur festen Verbindung HBr dazu, so wird bei eintretender Sättigung auch hier $p_{\text{HBr}} = \pi_{\text{HBr}} = \text{konstant}$. Dann muß auch p_{HCl} und weiter P konstant werden. D. h. man wird eine Gesamtdruckkurve parallel zur Abszissenachse erhalten, was wieder mit der experimentell gefundenen Kurve nicht übereinstimmt.

c) Erweitern wir das Verhalten der festen Verbindung noch durch den sehr plausiblen Zusatz, daß sie nicht nur im Dampfzustand, sondern auch in der Lösung vollständig in HCl und HBr zerfällt¹⁾, so geben uns die Gleichungen die Form der experimentell gefundenen Gesamtdruckkurve bei Anwesenheit der festen Verbindung. Es ist

$$P = \frac{k'}{p_{\text{HBr}}} + p_{\text{HBr}}.$$

Da $\frac{d^2 P}{d p_{\text{HBr}}^2} > 0$ ist, soll die Dampfdruckkurve nach oben konkav sein.

Dies kann in unserer Kurve in dem engen Bereich um 50 Mol-% herum aus experimentellen Gründen nicht zum Ausdruck kommen. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff geben demnach in dem Tem-

¹⁾ Ein Vorgang z. B. $\text{ClH}_2\text{Br} \rightleftharpoons \text{ClH}_2^+ + \text{Br}^-$ scheint demnach nicht vorzuliegen.

peraturbereich -85 bis -75° , in welchem beide Gase noch flüssig sind, eine feste Verbindung von 1 Mol HCl und 1 Mol HBr, die beim Übergang in den Gaszustand oder in Lösung sehr vollständig in die Komponenten zerfällt. Die feste Verbindung bildet sich auch bei noch tieferen Temperaturen, ihre Existenz ist bis -120° nachgewiesen und es dürfte sich nach unten keine Grenze dafür finden.

Ein notwendiges Kriterium für die Existenz einer wirklichen Verbindung haben wir auch darin zu erblicken, daß sich die Zusammensetzung derselben in dem Temperaturbereich von etwa 40° nicht ändert, wobei der Druckunterschied ungefähr 500 mm beträgt.

Nach den Ausführungen wird es wohl kaum möglich sein, die Molekulargröße der Verbindung zu bestimmen.

Kennt man den Gesamtdruck P_{50} bei dem genauen Molenverhältnis 1:1, so läßt sich nach der Gleichung

$$p_{\text{BrH}} = \frac{P}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{P^2 - P_{50}^2}$$

der Partialdruck p_{HCl} und p_{HBr} berechnen, solange die feste Verbindung als Bodenkörper vorliegt, das System also monovariant ist. In der kleinen Tabelle geben wir einige Rechnungen, wobei für P_{50} der Wert verwendet worden ist, den wir genau für $P_{49,89}$ gefunden haben.

Mol-% HCl t	60	50	40	
-75°	{ 1007 69	264	719 97	p_{HCl} p_{HBr}
-80°	{ 791 54	206	581 73	p_{HCl} p_{HBr}
-85°	{ 611 44	159	450 58	p_{HCl} p_{HBr}

Die Genauigkeit dieser Zahlen dürfte nicht sehr groß sein.

Die genannten allgemeinen Ergebnisse lassen sich natürlich thermodynamisch voraussehen.¹⁾ Das System ist phasentheoretisch nicht uninteressant, da es nach dem oft diskutiertem Schema NH_3 , HCl, NH_4Cl aufgebaut ist. In dem System HCl, HBr liegt jedoch der meßbare Sublimationsdruck der festen Phase im Temperaturgebiet, bei dem das Flüssigkeitsgemisch der Komponenten, bei noch niedrigen Drucken mit der festen Phase koexistiert.

¹⁾ VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermodynamik, I. Aufl., II, S. 491 ff.

Die feste Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ hat einen Dampfdruck P , der sich sehr gut durch die Gleichung

$$\log P = -\frac{811}{T} + 6,818$$

ausdrücken läßt, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

T	198	193	188	183	178	173	168	163	158
$P_{\text{beob.}}$. .	528	412	317	240	180	134	98	70	33
$P_{\text{ber.}}$. . .	528	413	319	243	183	135	98	70	33

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist (vgl. oben)

$$K = \frac{1}{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{HBr}}} = \frac{4}{P_{50}^2}$$

Die freie Bildungsenergie der Verbindung nach dem Dissoziationsvorgang der soeben genannten chemischen Gleichung berechnet, wird durch den Ausdruck gefunden:

$$\Delta F = -7340 + 32,82 T.$$

Die Wärmetönung beträgt $\Delta H = -7340$ cal., gültig für das Temperaturintervall $T = 198$ bis $T = 153$ mit Vernachlässigung der spezifischen Wärme. Eine Abschätzung der Genauigkeit dieser Zahlen ist nicht möglich, doch kann wegen des schon oben erwähnten Umstands der Wert von $|\Delta H|$ höchstens größer sein.

Die Kurven geben einen Hinweis dafür, daß man diese Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ auch so erhalten müßte, wenn man von einer beliebigen Mischung ausgeht und die Gase bei bestimmter Temperatur absaugt. Es soll dann der Druck beständig sinken, bis er, bei einem Punkt angelangt, sich nicht mehr ändern kann.¹⁾ Der Druck bei diesem müßte dann mit dem übereinstimmen, den wir schon vorher gefunden haben und mit P_{50} bezeichneten. Wir haben solche Versuche gemacht und die Erwartungen haben sich innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. Nur bei den ganz tiefen Temperaturen erhielten wir niedrigere Drucke, glauben aber Grund zu haben, dies für Versuchsfehler zu halten.

Unter den von uns untersuchten Bedingungen hat die feste Verbindung keinen Schmelzpunkt.

Das System Chlorwasserstoff–Stickstoffoxydul.

Um zu sehen, ob HCl mit dem wahrscheinlich nichtpolaren N_2O eine Verbindung eingeht, ist dieses System ganz nach dem vorher beschriebenen Vorgange untersucht worden.

¹⁾ Solange natürlich feste Phase vorhanden ist.

Die Resultate, wie sie unmittelbar gefunden worden sind, fassen wir in der folgenden Tabelle zusammen:

Mol-% HCl	0	34,88	49,34	56,78	73,84	100
- 85°	752	883	923	964	1001	951
- 90	561	657	684	711	722	635
- 95	411	482	502	517	513	414
-100	293	348	364	373	362	267
-105	207	246	259	266	250	164
-110	142	171	181	188	172	99
-115	95	119	123	132	116	59
-120	62	—	—	—	77	34

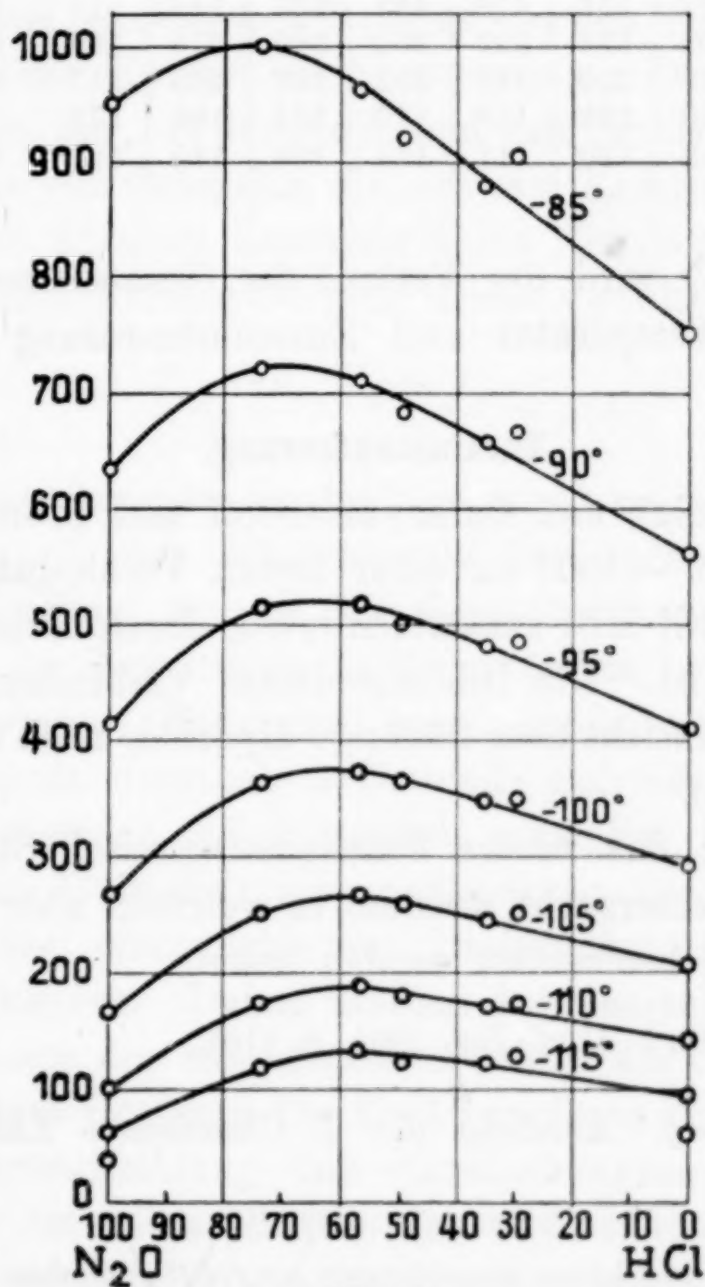


Fig. 3.

Wir haben es nicht untersucht, welcher Art die Phasen waren, deren Gesamtdruck gemessen worden ist. Nach der Form der Gesamt-Druckkurve dürften es durchweg homogene Mischungen gewesen sein, und zwar hat sie eine Gestalt, die wegen der Dissoziation des

assoziierten Chlorwasserstoffs in dem kaum assoziierten Stickstoffoxydul¹⁾ nach der Regel von DOLEZALEK zu erwarten war.

Es ist jedoch die in der folgenden Tabelle für runde Konzentrationen vorgenommene Extrapolation außerhalb des gemessenen Bereichs 34—73 Mol-% mit einiger Vorsicht, namentlich unterhalb des Schmelzpunkts der Komponenten, aufzufassen.

Mol-% HCl	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
— 85°	752	790	828	867	905	943	977	998	1000	982	951
— 90	561	589	617	644	671	696	716	724	713	682	635
— 95	411	432	453	472	491	507	518	517	501	466	414
— 100	293	308	323	339	353	366	374	369	348	314	267
— 105	207	218	230	241	252	262	265	257	236	204	164
— 110	142	150	159	168	176	184	188	179	159	131	99
— 115	95	102	110	117	124	130	130	121	105	84	59
— 120	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34

In der Fig. 3 wird der Verlauf der Gesamtdrucke in der Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung ersichtlich gemacht.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei Temperaturen um -100° zu einer festen Verbindung von der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ zusammentreten, deren Existenz bis -75° verfolgt worden ist. Die Bildung dieser Verbindung scheint eine Bestätigung der Ansicht über flüchtige Hydride, nach der chemischen Seite hin, zu sein.

Es ist auch das binäre Flüssigkeitsgemisch Stickstoffoxydul-Chlorwasserstoff untersucht worden, in welchem aber keine Bildung einer Verbindung beobachtet werden konnte.

¹⁾ GRUNMACH, *Berl. Akad. Ber.* 1904, S. 1198.

Wien, Anorg. Abteilung des I. Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.

III. Mitteilung.

Von E. KORDES.

In der II. Mitteilung¹⁾ wurde eine Gleichung für die Abhängigkeit der Lage des eutektischen Punktes von den Schmelztemperaturen der beiden reinen Komponenten angegeben. Diese Beziehung war unabhängig von der Art der Stoffe und galt für alle binären Systeme, bei denen aus der Schmelze die reinen Komponenten auskristallisieren und im flüssigen Zustande keine Neigung zur Verbindungsbildung oder Entmischung besteht. Diese eutektische Gleichung lautete:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = a : b, \quad (1)$$

wo T_b den Schmelzpunkt der bei tieferer Temperatur schmelzenden Komponente b , T_a den Schmelzpunkt der anderen Komponente a , und a und b in der Formel die Konzentrationen der betreffenden Komponenten im Eutektikum in Molprozenten bedeuten. Es wurde darauf hingewiesen, daß eine beim eutektischen Schmelzen im flüssigen Zustande eventuell auftretende Polymerisation bzw. Assoziation der einzelnen Komponenten scheinbar keinen merklichen Einfluß auf die Gültigkeit obiger Gleichung hat, ebensowenig war ein Einfluß der elektrolytischen Dissoziation bei Systemen mit Salzen zu erkennen. Daher mußten bei denjenigen Systemen, in welchen die Lage des eutektischen Punktes der Gleichung (1) nicht entsprach, andere Ursachen für die Abweichung angenommen werden. Außer Mischkristallbildung und Entmischungsneigung im flüssigen Zustande war vor allen Dingen eine chemische Beeinflussung, also Bildung von Additions- oder Komplexverbindungen aus beiden Komponenten in der Schmelze zu berücksichtigen. In dieser Mitteilung sollen daher speziell solche binäre Systeme besprochen werden, bei denen sich Verbindungen im flüssigen Zustande bilden oder auch in Form von neuen Kristallarten im System auftreten.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 97—112. Vgl. auch: ebenda 154 (1926), 93—125.

Über binäre Systeme, bei denen als Kristallarten nur die beiden reinen Komponenten auftreten, in welchen jedoch im flüssigen Zustande fraglos neue Verbindungsmoleküle vorhanden sind, liegt bisher kein umfangreiches experimentelles Material vor. Wie N. S. KURNAKOW¹⁾ vor einigen Jahren gezeigt hat, haben wir in den Viscositätsmessungen binärer Flüssigkeitsmischungen ein ganz besonders empfindliches Mittel, zu erkennen, ob die im kristallisierten Zustande vorhandenen Verbindungen der beiden Komponenten in der Flüssigkeit noch existieren oder aber völlig dissoziiert sind. Wurde die Viskosität bei möglichst tiefen Temperaturen gemessen, so trat in der Nähe der Konzentration, die der Zusammensetzung der Verbindung entsprach, ein mehr oder weniger ausgesprochenes Maximum der Viskosität auf. Bei je tieferer Temperatur die Viscositätsmessung erfolgte und je weniger die Verbindung dissoziierte, um so ausgesprochener war das Maximum, und desto näher wurde dieses bei der theoretischen Zusammensetzung der Verbindung gefunden.

KURNAKOW fand jedoch überraschenderweise im System Triphenylmethan–Antimontribromid, dessen Schmelzdiagramm nur ein Eutektikum zeigt, also durchaus dem Typus V nach BAKHUIS-ROOZEBOOM entspricht, ein deutliches Maximum der Viskosität bei der Konzentration Triphenylmethan: 2SbBr_3 . Bei höheren Temperaturen wurde das Maximum flacher, bei tieferen trat es immer ausgeprägter zum Vorschein. KURNAKOW schloß daraus, daß in diesem System im flüssigen Zustande die zur Dissoziation neigende Verbindung 1:2 auftritt, obgleich diese bei der Abkühlung in Kristallform nicht erhalten wird. Wendet man auf dieses System Gleichung (1) an, so stimmt die gefundene Konzentration des Eutektikums mit der berechneten, wie zu erwarten war, keineswegs überein²⁾:

SbBr_3 $T_a = 367$
 Triphenylmethan $T_b = 365$

Eutektikum: $T_e = \sim 321$
 gef. 58 Molproz. SbBr_3
 theor. 49,5 Molproz. SbBr_3

Wir haben mithin in diesem System ein schönes Beispiel, in welchem die Abweichung der gefundenen Lage des Eutektikums von der berechneten durch experimentelle Tatsachen zwanglos aufgeklärt wird. Da wir gerade bei den organischen Systemen und ähnlichen

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1924), 81.

²⁾ Durch ein Versehen sind die Konzentrationen von Triphenylmethan und SbBr_3 in Tabelle IV, Gruppe 1 der II. Mitteilung, verwechselt worden. In Spalte „Molproz. a“ muß es dort demnach heißen: gef. 58, ber. 49,5.

Molekülverbindungen besonders häufig einen so großen Unterschied zwischen der gefundenen und der berechneten Konzentration des Eutektikums finden, daß derselbe außerhalb der im Durchschnitt zu berücksichtigenden Fehlergrenze der Messungen liegt, ist anzunehmen, daß diese Stoffe am häufigsten zur Bildung von Additionsverbindungen in Lösung neigen. Auch im System Naphthalin-Nitrobenzol scheint diese Neigung in beschränktem Maße zu bestehen, obgleich KURNAKOW hier kein Maximum in der Viscositätskurve nachweisen konnte. In diesem Falle müßte demnach die Verbindung bei der für die Viscositätsmessung benutzten Temperatur schon größtenteils dissoziiert gewesen sein, während sie bei der eutektischen Temperatur noch in merklicher Menge vorhanden zu sein scheint:

Naphthalin	$T_a = 353$	Eutektikum: $T_e = 267$
Nitrobenzol	$T_b = 276$	gef. 10 Molproz. Naphthalin
		theor. 14 Molproz. Naphthalin

Diese Vermutung wird noch durch die Tatsache gestützt, daß Naphthalin mit Di- und Trinitrobenzol kristallisierte Verbindungen gibt.

Besonders wichtig erschien die Anwendung der allgemeinen eutektischen Gleichung (1) auf binäre Systeme, in denen eine oder mehrere kristallisierte Verbindungen auftreten. Wenn man für jedes zwischen den einzelnen Verbindungen bzw. zwischen diesen und den reinen Komponenten auftretende Eutektikum das dazugehörige Teilsystem allein für sich betrachtet, so bleibt die Gültigkeit dieser Gleichung bewahrt. Voraussetzung ist hierbei wie immer, daß die beiden im betreffenden Eutektikum auftretenden Kristallarten keine Mischkristalle darstellen, und daß ferner kein chemischer Zerfall der Verbindung oder noch weitere chemische Einwirkung der beiden Bestandteile aufeinander beim eutektischen Schmelzen vorhanden ist.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Systeme¹⁾ zeigen deutlich, daß die allgemeine eutektische Gleichung (1) **prinzipiell** auch auf Systeme vom Typus $A - A_n B_m$ und $A_n B_m - A_n B_y$ anwendbar ist. Die eutektischen Konzentrationen sind stets in Molprozenten des Gesamtsystems $A-B$ angegeben, und nicht auf das Teilsystem bezogen. Besonders hingewiesen sei auf die drei

¹⁾ Wo nichts anderes angegeben ist, sind die Originalarbeiten zu den in den Tabellen 1 bis 4 angeführten Werten in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL (V. Aufl. 1923 und Ergänzungsband 1927) verzeichnet.

im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ auftretenden kongruent schmelzenden Verbindungen, die im Schmelzdiagramm für nur geringe Dissoziation sprechende spitze Maxima zeigen. Dementsprechend finden wir auch für die zwischen diesen Verbindungen liegenden Eutektika eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung (1). Im System Anilin- SbCl_3 fand KURNAKOW bei $T = 368$, also etwas unterhalb des Schmelzpunktes der Verbindung 1:1 ($T_s = 373$) ein sehr ausgesprochenes Maximum der Viscosität. Für das Eutektikum zwischen der Verbindung Anilin- SbCl_3 und SbCl_3 finden wir nahezu Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Konzentration, woraus man ebenfalls auf nur geringe Dissoziation der Verbindung 1:1 in diesem Eutektikum schließen kann.

Tabelle 1.
Systeme mit nichtdissoziierenden Verbindungen.

	T_1		T_2	T_s	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
Na_3b	1129	NaSb	738	708	44,5	45,7	Sb	}
Sb	903,6	NaSb	738	673	60,6	57,3	Sb	
Co	1763	Co_3P	1659	1022	27,4	26,2	P	
$\alpha\text{-NaOH}$	591	$2\text{NaOH} \cdot \text{RbOH}$	551	514	27,3	28,4	RbOH	}
$\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$	593	FeCl_3	571	536	39,6	37,9	CuCl	
CaO	2843	$\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2403	2338	30,9	31,7	SiO_2	
SiCl_4	205	Cl_2	171	156	24,6	26,8	SiCl_4	} W. BILTZ u. K. JENSEN Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 32
SnBr_4 ¹⁾	302,5	Br_2	265,8	241	34	31,5	SnBr_4	
AsCl_3	257	Cl_2	171	165	7,7	8,9	AsCl_3	
AsBr_3	303	Br_2	265,8	239	31,9	32,3	AsBr_3	}
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1873	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	1728	1673	61,75	61,6	CaO	
$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	1993	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1873	1863	47,9	47,0	CaO	
Al_2O_3	2323	$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	1993	1973	37	37,1	CaO	} R. FRICKE u. O. ROSENTHAL Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 31
$\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Propionitril}$	399	$\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{Propionitril}$	389	361	27,82	28	BeCl_2	
$\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{Propionitril}$	389	$\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{Propionitril}$	370	339,5	21,9	21,7	BeCl_2	
$\text{Anilin} \cdot \text{SbCl}_3$	372	SbCl_3	346,2	304	75	71,4	SbCl_3	} KURNAKOW: für η halbiert Maximum; Verbindung nur wenig dissoziiert
$\text{Succinimid} \cdot \text{Hydrochinon}$	412	Succinimid	396	380	24,2	25,4	Succ.	

Weicht in derartigen binären Teilsystemen die gefundene Lage des eutektischen Punktes von der berechneten erheblich ab, so kommen hierfür in erster Linie folgende Gründe in Betracht: entweder unterliegen die am betreffenden Eutektikum beteiligten Molekülararten beim Schmelzen einem chemischen Zerfall, der zu einer größeren Anzahl von neuen Molekülen führt, oder aber die beiden im kristallisierten Zustande vorhandenen Molekülararten treten bei

¹⁾ SnBr_4 $T_u = 267 > T_s$.

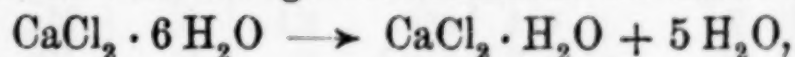
der eutektischen Temperatur miteinander in Reaktion. Zu letzterem Fall gehört neben einem reziproken Gleichgewicht in erster Linie die Solvatation. Hierbei ist die Anzahl der an die eine Komponente gebundenen Moleküle des zweiten Stoffes unbekannt. Infolgedessen können wir in solchen Systemen die aus der eutektischen Temperatur und den Schmelzpunkten der beiden reinen Komponenten berechnete Konzentration des Eutektikums nicht mit der gefundenen in Übereinstimmung bringen. In günstigerer Lage befinden wir uns, wenn die Abweichung durch eine chemische Dissoziation der Verbindungen hervorgerufen wird. Kennen wir hier die in Betracht kommende jeweilige Zerfallsgleichung, so wissen wir auch, welche Anzahl von Molekülen aus der ursprünglich vorhandenen Molekülart hervorgeht. Wir sind dann, ähnlich wie bei dem VAN'T HOFF'schen Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung bis zum Kristallisationsbeginn in verdünnten Lösungen, in der Lage, aus der Abweichung der gefundenen eutektischen Konzentration von der theoretisch geforderten den Dissoziationsgrad der einzelnen Komponenten zu berechnen.

In den allermeisten Fällen ist jedoch, besonders bei komplizierter gebauten Molekülen, die Zerfallsgleichung unbekannt. Deshalb ist hier der umgekehrte Weg eingeschlagen worden. Es wurde für die in den einzelnen Systemen vom chemischen Standpunkte in Betracht kommenden einfachen Dissoziationsgleichungen die bei völliger Dissoziation vorhandene Anzahl von Molekülen berechnet. Die auf diese Weise erhaltene Konzentration des Eutektikums wurde mit der gefundenen verglichen. Ein Beispiel soll die Art der Berechnung näher erläutern:

System $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, eutektische Konzentration:

gefunden:	nach der Gleichung (1) berechnet ¹⁾ :
10,6 Molproz. $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	41,75 Molproz. $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
89,4 „ H_2O	58,25 „ H_2O

nimmt man eine vollständige Dissoziation an nach der Gleichung:



so berechnen sich:

41,75 : 6 = 6,95 Moleküle $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im undissoziierten Zustande,
dazu 58,25 „ H_2O

oder: berechnet: 10,67 Molproz. $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 89,33 Molproz. H_2O
gefunden: 10,6 „ „ „ 89,4 „ „

Auf das ganze System $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ umgerechnet, haben wir demnach gefunden: 6,48 Molproz. CaCl_2 , 93,52 Molproz. H_2O ,

¹⁾ Hier wurde der instabile Schmelzpunkt von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ benutzt.

unter Berücksichtigung obiger Dissoziationsgleichung für völlige Dissoziation berechnet: 6,5 Mol-Proz. CaCl_2 , 93,5 Mol-Proz. H_2O .

Da die Molekülart $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch im kristallisierten Zustande existenzfähig ist, so ist die Möglichkeit durchaus gegeben, daß das $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ beim eutektischen Schmelzen mit H_2O tatsächlich total in das Monohydrat $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $5 \text{H}_2\text{O}$ zerfällt, und daß die Dissoziation nicht nach irgendeiner anderen Gleichung unvollständig verläuft.

Prinzipiell besteht natürlich immer die Möglichkeit, daß die Dissoziation nicht nach der betreffenden angenommenen einfachen Gleichung vollständig zu Ende geht, sondern daß ein teilweiser Zerfall nach einer anderen Gleichung erfolgt.

In Tabelle 2 ist eine größere Anzahl von Systemen zusammengestellt, bei denen die gefundenen eutektischen Konzentrationen mit den theoretischen nicht übereinstimmen. Es wurden hier daher unter Annahme einer vollständigen Dissoziation nach der jeweiligen in der letzten Spalte angeführten Zerfallsgleichung die theoretischen Werte der eutektischen Konzentration auf die soeben angegebene Weise umgerechnet. Ein Vergleich mit den gefundenen Konzentrationen zeigt, daß bei den in Tabelle 2 aufgezählten Systemen auf diese Art eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Konzentrationen erhalten wird.

Tabelle 2.

Systeme mit dissoziierenden Verbindungen.

	T_1		T_2	T_e	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
Mg_2Sn	1068	Sn	505	476,5	8,55	8,45	Mg	$\text{Mg}_2\text{Sn} \rightarrow \text{MgSn} + \text{Mg}$
Mg_2Sn	1068	Mg	923,9	853	88	87,9	Mg	$\text{Mg}_2\text{Sn} \rightarrow \text{MgSn} + \text{Mg}$
MgZn_2	862	Zn	693	636	8,1	8	Mg	$\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg} + 2\text{Zn}$
Na_4Pb	659	Na	370,5	370,5	0	0	Pb	
Na_2Pb	678	Na_4Pb	659	646	24,2	24	Pb	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{Pb} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Pb} \\ \text{Na}_4\text{Pb} \rightarrow 4\text{Na} + \text{Pb} \\ 5\text{Na}_2\text{Pb} \rightarrow \text{Na}_2\text{Pb}_5 + 8\text{Na} \end{cases}$
Na_2Pb	678	NaPb	640	602	41,5	42,2	Pb	$\begin{cases} \text{NaPb} \rightarrow \text{Na} + \text{Pb} \\ \text{Na}_2\text{Pb}_5 \rightarrow 2\text{Na} + 5\text{Pb} \end{cases}$
NaPb	640	Na_2Pb_5	592	574	62,7	63,5	Pb	$\text{NaPb} \text{ undiss.}$
Pb	599,7	Na_2Pb_5	592	580	78,9	80,5	Pb	$\text{Na}_2\text{Pb}_5 \rightarrow 2\text{NaPb} + 3\text{Pb}$
$\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$	1154	$\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	1054	1015	62,5	61,8	Na_2SO_4	$\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	T_1		T_2	T_e	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
CaCl ₂	1050	CaCl ₂ · KCl	1027	913	26	27	KCl	CaCl ₂ · KCl → CaCl ₂ + KCl
KCl	1027	CaCl ₂ · KCl	1027	873	73,5	74	KCl	CaCl ₂ · KCl → CaCl ₂ + KCl
Ag ₂ S	1115	3 Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	756	736	23,1	23	Sb ₂ S ₃	3 Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃ → Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃ + 2 Ag ₂ S
Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	782	3 Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	756	728	31,3	32,1	Sb ₂ S ₃	3 Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃ → Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃ + 2 Ag ₂ S
Sb ₂ S ₃	819	Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃	782	772	58,2	59,1	Sb ₂ S ₃	Ag ₂ S · Sb ₂ S ₃ → Ag ₂ S + Sb ₂ S ₃
H ₂ O	273	HCl · 3 aq	248,1	187	14	14	HCl	HCl · 3 aq → HCl + 3 H ₂ O
Mn(NO ₃) ₂ · 6 aq	298,8	H ₂ O	273	253	6,41	6,49	Mn(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂ · 6 aq → Mn(NO ₃) ₂ · 3 aq + 3 H ₂ O
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6 aq	332,5	H ₂ O	273	254,9	3,35	3,16	UO ₂ (NO ₃) ₂	UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6 aq → UO ₂ (NO ₃) ₂ + 6 H ₂ O
CaCl ₂ · 6 aq	303	H ₂ O	273	218	6,48	6,5	CaCl ₂	CaCl ₂ · 6 aq → CaCl ₂ · 1 aq + 5 H ₂ O
Ca(NO ₃) ₂ · 4 aq	315,4	H ₂ O	273	244,3	7,6	7,4	Ca(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂ · 4 aq → Ca(NO ₃) ₂ · 1 aq + 3 H ₂ O
NH ₃	196	2 NH ₃ · 1 aq	194,2	180,5	81,4	82,2	NH ₃	2 NH ₃ · 1 aq → 2 NH ₃ + H ₂ O
HBr · 2 aq	261,7	HBr · 3 aq	225	224,8	25,2	25,1	HBr	HBr · 2 aq undiss. HBr · 3 aq → HBr + 3 H ₂ O
HBr · 3 aq	225	HBr · 4 aq	217,2	216	21,15	21,08	HBr	HBr · 3 aq → HBr · 2 aq + H ₂ O HBr · 4 aq → HBr + 4 H ₂ O
Fe ₂ Cl ₆	576	Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq	346,5	339	22,56	22,12	Fe ₂ Cl ₆	Fe ₂ Cl ₆ → 2 FeCl ₃ Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq undiss.
Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq	346,5	Fe ₂ Cl ₆ · 5 aq	329	328	16,92	16,94	Fe ₂ Cl ₆	Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq undiss. Fe ₂ Cl ₆ · 5 aq → Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq + H ₂ O
Fe ₂ Cl ₆ · 5 aq	329	Fe ₂ Cl ₆ · 7 aq	305,5	303	13,13	13,05	Fe ₂ Cl ₆	Fe ₂ Cl ₆ · 5 aq → Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq + H ₂ O Fe ₂ Cl ₆ · 7 aq → Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq + 3 H ₂ O
Fe ₂ Cl ₆ · 12 aq	310	Fe ₂ Cl ₆ · 7 aq	305,5	300,4	10,8	10,73	Fe ₂ Cl ₆	Fe ₂ Cl ₆ · 7 aq → Fe ₂ Cl ₆ · 4 aq + 3 H ₂ O Fe ₂ Cl ₆ · 12 aq → Fe ₂ Cl ₆ · 7 aq + 5 H ₂ O
SnCl ₄ · Benz-zoeäthylester	320,5	SnCl ₄ · 2 Benz-zoeäthylester	318,5	315	42,5	42,6	SnCl ₄	KURNAKOW: für 7 hoh. Maximum SnCl ₄ · Benz. undiss. SnCl ₄ · 2 Benz. → SnCl ₄ + 2 Benz.
Naphthalin	352,5	Naphthalin · 2 SbCl ₃	359	332	30	29,1	SbCl ₃	Naphth. 2 SbCl ₃ → Naphth. + 2 SbCl ₃
Naphthalin · 2 SbCl ₃	359	SbCl ₃	346,2	338	90	90,4	SbCl ₃	Naphth. 2 SbCl ₃ → Naphth. + 2 SbCl ₃

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	T_1		T_2	T_c	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
1,3,5-Dinitro- toluol · Ace- naphthen	367	Acenaphthen	367	351,5	76,2	75	Acen.	Din. · Acen. → Din. + Ac.
1,3,5 Dinitro- toluol · Ace- naphthen	367	1,3,5 Dinitro- toluol	356,2	345,1	17,25	17,2	Acen.	Din. · Acen. → Din. + Ac.
p-Kresol · β -Naphthyl- amin	349	p-Kresol	309	302	7	7,2	β -Naphth.	p · Kres. · β -Naphth. p · Kres. + β -Naphth. N. A. PUSCHIN D. BASARA, Mon Chem. 48 (1927),

Tabelle 3 enthält einige binäre Systeme mit Verbindungen, bei denen ein Vergleich der berechneten mit den gefundenen eutektischen Konzentrationen zeigte, daß eine Dissoziation der Verbindung keineswegs immer in beiden benachbarten Eutektika aufzutreten braucht. Das Auftreten einer Dissoziation wird sowohl

Tabelle 3.

Systeme mit teils dissoziierenden, teils nichtdissoziierenden Verbindungen.

	T_1		T_2	T_c	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
Si	1716	CoSi ₃	1583	1509	22,76	22,78	Co	CoSi ₃ undiss.
CoSi ₃	1583	CoSi ₂	1550	1491	29	29,3	Co	CoSi ₃ und CoSi ₂ undiss.
CoSi	1666	Co ₂ Si	1600	1522	58,38	58,1	Co	{CoSi undiss.
Co	1719	Co ₂ Si	1600	1477	75,4	75,2	Co	{Co ₂ Si → 2 Co + Si Mischkristalle, Co ₂ Si + CoSi +
Naphthalin	352,5	Naphthalin · 1,3,5 Trinitro- benzol	424,5	349,2	5	4,8	Trin.	Verbind. { KURNAKOW undiss. für η bei T_1 1:1 kein Ma
Naphth. · 1,3,5- Trinitrobenzol	424,5	1,3,5 Trinitro- benzol	394,5	389	92	92,8	Trin.	Naphth. · Trin. → Naphth. + Trin.
Acetophenon	293	Acetophenon · SbBr ₃	310,5	274,5	24,5	26	SbBr ₃	Verbind. {
Acetophenon · SbBr ₃	310,5	SbBr ₃	367	303,1	62	60,8	SbBr ₃	kaum diss. { KURNAKOW Verb. fast für η bei vollständ. Maximum diss.

von der Höhe der eutektischen Temperatur als auch von der Konzentration der eutektischen Mischung beeinflußt. Im ersten der beiden hier angeführten Systeme mit organischen Stoffen hat KURNAKOW bis zu der Schmelztemperatur der Additionsverbindung Naphthalin : Trinitrobenzol herab keine Andeutung eines Maximums in der Viskositätskurve finden können, was für eine völlige Dissoziation der Verbindung schon bei der Schmelztemperatur spricht. Die Kon-

zentration des Eutektikums bei $T = 349,2$ läßt vermuten, daß hier noch keine merkliche Dissoziation der Verbindung eingesetzt hat, während im anderen Eutektikum, dessen Temperatur höher liegt ($T = 389$), die Verbindung schon vollständig zerfallen zu sein scheint. Gang Analoges finden wir im System Acetophenon- SbBr_3 , obgleich KURNAKOW hier sogar noch oberhalb des Schmelzpunktes der Additionsverbindung ein stark ausgeprägtes Maximum in der Viscositätskurve gefunden hat. Im acetophenonärmeren Eutektikum scheint jedoch diese Verbindung vollständig dissoziiert zu sein.

In den dieser Arbeit beigelegten Tabellen ist eine nur relativ geringe Anzahl von Systemen enthalten, wobei die Auswahl so getroffen wurde, daß jede Gruppe von Stoffen, z. B. die Metalle, Salze oder organischen Molekülverbindungen, durch einige typische Beispiele vertreten ist. In derselben Weise ist jedoch vom Verfasser noch eine weit größere Anzahl anderer Systeme bearbeitet worden. In den allermeisten derartigen Fällen, wo die berechnete Konzentration des Eutektikums nicht mit der gefundenen übereinstimmte, konnte eine durchaus befriedigende Übereinstimmung erzielt werden, wenn angenommen wurde, daß die vorhandenen Additionsverbindungen nach einer einfachen chemischen Gleichung vollständig dissoziierten. Infolge der außerordentlich großen Häufigkeit einer guten Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten und gefundenen eutektischen Konzentrationen ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß in diesen Systemen die Additionsverbindungen im betreffenden Eutektikum tatsächlich in dieser oder ähnlichen Art total dissoziieren.

Wir kommen mithin zu dem überraschenden Resultat, daß in derartigen Systemen mit chemisch dissoziierenden Komponenten diese beim eutektischen Schmelzen scheinbar in sehr zahlreichen Fällen nach einer einfachen chemischen Gleichung total dissoziieren, ohne daß sich irgendwelche Gleichgewichte bei bestimmten Dissoziationsgraden einstellen. Das eutektische Schmelzen setzt in diesen Systemen bei solchen Temperaturen ein, daß sich die relativen eutektischen Gefrierpunktserniedrigungen beider beteiligten Komponenten wiederum umgekehrt wie die Konzentrationen, hier jedoch der dissoziierten Komponenten verhalten.

Die Gleichung (1) nimmt mithin für den Fall von chemisch dissoziierenden Komponenten folgende Form an:

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = n a : m b. \quad (2)$$

Hier bedeuten n und m die Anzahl der Teilchen, die bei der chemischen Dissoziation der im Eutektikum vorhandenen Komponente a und b entsprechend der Zerfallsgleichung aus einem Molekül entstehen. Gleichung (2) stellt also einen Spezialfall der Gleichung (1) dar. Letztere gilt für diejenigen Systeme, bei denen sich die beiden Komponenten am eutektischen Schmelzen mit solchen Molekülen beteiligen, die ihrem normalen Molekulargewicht entsprechen. Erfolgt jedoch das eutektische Schmelzen unter einem chemischen Zerfall der ursprünglichen Moleküle, so sind n und m nicht mehr gleich eins, und die eutektische Gleichung bekommt die Form (2).

Aus dem bisher Gesagten war schon anzunehmen, daß die eutektische Gleichung unabhängig sein müsse von der am ganzen System beteiligten Anzahl der Komponenten im Sinne der GIBBS'schen Phasenregel. In Tabelle 4 sind nun einige binäre Teilsysteme

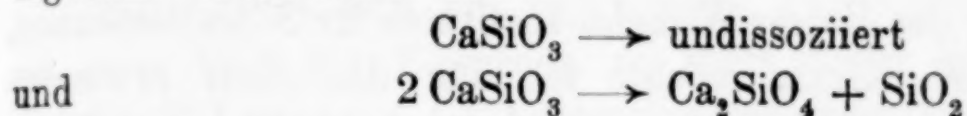
Tabelle 4.
Binäre Teilsysteme aus Mehrstoffsystemen.

	T_1		T_2	T_e	Molproz. A		A	Bemerkungen
					gef.	ber.		
MgCd	697	MgZn ₂	862	626	12	10,6	Zn	{ Etwas Mischkristalle MgCd undiss. MgZn ₂ → Mg + 2Zn
					41,2	42,1	Cd	
					46,8	47,3	Mg	
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ Anorthit	1823	MgO · CaO · 2SiO ₂ Diopsid	1664	1543	50,0	50,0	SiO ₂	{ Beide Verb. gleich stark (oder gar nicht) disso- ziiert
					7,65	8,02	Al ₂ O ₃	
					25,0	25,0	CaO	
					17,35	16,98	MgO	
MgO · CaO · 2SiO ₂ Diopsid	1664	Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ Albit	1373	1358	73,76	74,28	SiO ₂	{ Beide Verb. gleich stark (oder gar nicht) disso- ziiert)
					0,92	0,73	CaO	
					0,92	0,73	MgO	
					12,2	12,13	Na ₂ O	
					12,2	12,13	Al ₂ O ₃	{ Li ₂ O · B ₂ O ₃ · 16 aq → Li ₂ O · B ₂ O ₃ · 4 aq + 12H ₂ O oder Li ₂ O · B ₂ O ₃ · 16 aq → 2LiOH + 2H ₃ BO ₃ + 9H ₂ O
Li ₂ O · B ₂ O ₃ · 16 aq	320	H ₂ O	273	272,4	99,76	99,77	H ₂ O	
					0,12	0,115	Li ₂ O	
					0,12	0,115	B ₂ O ₃	

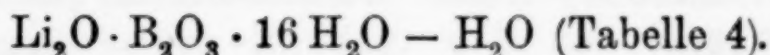
mit mehr als zwei Komponenten (im Sinne der Phasenregel) zusammengestellt. Bisher konnten leider noch keine derartigen Systeme gefunden werden, bei denen beide Verbindungen mit Sicherheit ohne Dissoziation beim Eutektikum schmelzen. Wie man sieht, lassen sich sogar Systeme mit relativ komplizierten minera-

logisch wichtigen Verbindungen zwanglos in dieser Weise behandeln. Da der Diopsid $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ im ternären System $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ zufolge seines flachen Maximums beim Schmelzen höchstwahrscheinlich stark dissoziiert, ist anzunehmen, daß auch in den beiden in Tabelle 4 aufgezählten Systemen mit Diopsid beide Verbindungen dissoziieren. Denn es ist kaum anzunehmen, daß in diesen beiden Fällen gar keine Dissoziation vorliegen sollte, viel näher liegt die Vermutung, daß hier $n = m$ ist, also beide Verbindungen gleich stark in ihre einzelnen Bestandteile zerfallen, wodurch die Anwendung der Gleichung (1) zu guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten führt.

Häufig wird man an Hand der Gleichung (2) nicht entscheiden können, welche chemische Gleichung in Betracht zu ziehen ist, wenn mehrere einfache Gleichungen dieselbe Anzahl dissoziierter Teilchen ergeben. Z. B. bleibt bei



die Molekülzahl in beiden Fällen unverändert, doch wird in zahlreichen Silicatsystemen die zweite Gleichung die wahrscheinlichere sein. Ein ähnliches Beispiel haben wir im System



In vielen Fällen werden jedoch einzelne der in Betracht kommenden Gleichungen schon aus chemischen Gründen unberücksichtigt bleiben können.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß bei einzelnen binären Teilsystemen, ebenso wie auch schon früher vielfach bei den einfachen Systemen mit Molekülverbindungen, keine Übereinstimmung mit der Gleichung (2) bzw. (1) erhalten werden konnte. In den meisten dieser Systeme wurde durch die Lage des eutektischen Punktes die Annahme von Solvation nahe gelegt.

Bei den SiO_2 enthaltenden Systemen sind im allgemeinen wohl besonders komplizierte Verhältnisse zu erwarten. Da die Systeme mit SiO_2 und Silicaten in der Mineralogie eine besonders große Rolle spielen, sollen derartige Systeme, soweit sie sich in der hier angegebenen Weise behandeln lassen, an anderer Stelle näher besprochen werden.

Zusammenfassung.

Die allgemeine eutektische Gleichung läßt sich prinzipiell auch auf Systeme von Typus $A + A_m B_n$ und $A_m B_n + A_x B_y$ anwenden,

desgleichen auch auf binäre Teilsysteme aus mehr als zwei Komponenten (im Sinne der Phasenregel).

Tritt beim eutektischen Schmelzen eine chemische Dissoziation der Verbindungen auf, so muß bei der Anwendung der allgemeinen eutektischen Gleichung die infolge der Dissoziation neu entstandene Anzahl Teilchen berücksichtigt werden. In sehr zahlreichen derartigen Systemen scheinen die an dem betreffenden Eutektikum beteiligten Verbindungen beim eutektischen Schmelzen nach einer jeweiligen einfachen chemischen Gleichung total zu dissoziieren, ohne daß sich hierbei irgendwelche Gleichgewichte bei bestimmten Dissoziationsgraden einstellen.

Im Fall von Solvation oder im Fall eines reziproken Gleichgewichtes können die berechnete und gefundene Lage des eutektischen Punktes nicht miteinander übereinstimmen.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für Silicatforschung, Herrn Prof. Dr. W. EITEL, möchte ich für das stets erwiesene Interesse an meiner Untersuchung meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung
den 20. Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1927.

Das spezifische Adsorptionsvolumen und der elektromotorisch wirksame Raum.

Von D. REICHINSTEIN.

Mit einer Figur im Text.

Die von mir im Jahre 1913 beschriebene Anordnung zur Bestimmung der Geschwindigkeiten von Elektrodenvorgängen¹⁾ führt zur Vorstellung vom elektromotorisch wirksamen Raume, den die elektromotorisch wirksamen Stoffe an der Elektrode einnehmen.

Handelt es sich um kathodische Abscheidung von Wasserstoff an einer $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode, so führt dieser Vorgang zur Bildung der Pt-H-Legierung (= Adsorptionsverbindung), wobei dieser Vorgang mit einem bestimmten Raume verknüpft ist. Neben dem Vorgange des Zerfalls dieser Adsorptionsverbindung in gasförmigen Wasserstoff und Platin findet ein Wegdiffundieren des Wasserstoffs aus dem Raume seiner Bildung, d. h. aus dem elektromotorisch wirksamen Raume in die Tiefe der Platinelektrode statt.

Bei dem umgekehrten Vorgange der Bildung von elektrischer Energie aus der Pt-H-Legierung (vide Meßanordnung) wird es vom OHM'schen Widerstande dieses Entladungskreises abhängen, wie rasch der H-Gehalt des elektromotorisch wirksamen Raumes erschöpft wird. Ist dieser OHM'sche Widerstand klein genug, so wird der Vorgang des Nachdiffundierens des Wasserstoffs aus der Tiefe der Elektrode in ihren elektromotorisch wirksamen Raum sehr langsam im Vergleich mit dem Entladungsvorgange verlaufen und man wird aus der Entladungskurve den Wert der H-Menge des elektromotorisch wirksamen Raumes erhalten können.

Es möge zuerst derjenige Spezialfall besprochen werden, bei welchem ein Gleichstrom i von der Zeitdauer t kathodisch Wasserstoff abscheidet, ohne daß sich gasförmiger Wasserstoff während der Zeit t abscheidet, und ohne daß während dieser Zeit i nennenswerte H-Mengen aus dem elektromotorisch wirksamen Raume in die Tiefe der Elektrode wegdiffundieren.

¹⁾ REICHINSTEIN, Z. Elektrochem. 19 (1913), 384.

Dann ist die Konzentration des Wasserstoffs in dem elektromotorisch wirksamen Raume ($= c_0$) durch die Beziehung gegeben:

$$c_0 = \alpha i t = \varrho \cdot A \cdot i \cdot t, \quad (1)$$

wo ϱ den Konzentrationskoeffizienten und A die Anzahl Gramm-äquivalente, die von der Einheit der Strommenge geliefert werden, darstellen.

Ich führe nun folgende Gleichungen und Bezeichnungen ein, die unten nach und nach erläutert werden:

$$\frac{1}{\varrho} = \sigma = \text{spezifisches Adsorptionsvolumen}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{V}{l}, \quad (3)$$

wo V den elektromotorisch wirksamen Raum und l den spezifischen Verteilungskoeffizienten feste Elektrode / Gasraum für das elektromotorisch sich abscheidende Gas darstellen.

Man wird unten sehen, daß der elektromotorisch wirksame Raum mit dem Adsorptionsraum der mechanistischen Theorien der Adsorption identisch ist. Und es folgt:

$$\text{Spez. Adsorptionsvolumen} = \frac{\text{Adsorptionsraum}}{\text{Spez. Verteilungskoeffizient}}. \quad (4)$$

Während der Adsorptionsraum einen konkreten Raum darstellt, ist das spez. Adsorptionsvolumen nur der reziproke Wert des spezifischen Konzentrationskoeffizienten und stellt somit den phänomenologischen Raum dar.

Den Sinn der Gleichungen (3) und (4) wird man aus folgendem Beispiel erkennen: Denkt man sich eine Konzentrationskette, bestehend aus zwei Pt-H₂-Elektroden, wobei bei der einen Elektrode der Wasserstoff des Gasraumes unter dem Drucke von 1 Atm. und bei der zweiten von z. B. 10 Atm. steht, so ist es in diesem einfachen Beispiel klar, daß die H-Konzentration des elektromotorisch wirksamen Raumes nicht nur von seiner Größe, sondern von der durch die Einheit der Elektrodenoberfläche adsorbierten H₂-Menge abhängt, bei der Bedingung, daß die H₂-Konzentration des Gasraumes = 1 ist; es kommt mit anderen Worten außer dem Adsorptionsraume noch der Verteilungskoeffizient in Frage. Beiläufig sei bemerkt, daß bei dem erwähnten Beispiel der Konzentrationskette die H-Konzentration des Gasraumes die Rolle der unabhängigen Veränderlichen spielt, während die H-Konzentration des Adsorptionsraumes die abhängige Veränderliche darstellt; somit kann ein inertes, giftig wir-

kendes zur Gasphase einer Elektrode zugesetztes Gas die EK der Konzentrationskette nicht verändern; das Gift verändert nicht den H-Partialdruck des Gasraumes, es verändert nur den DALTON'schen Druck des Gasraumes, und weil die Gasraum-Konzentration die unabhängige Veränderliche darstellt, so bleibt die im Adsorptionsraume bewirkte H-Konzentrations-Verminderung ohne Einfluß auf die EK der Konzentrationskette.

Anders verhält es sich, wenn wir mit Hilfe einer fremden Stromquelle einen elektrischen Strom z. B. durch die Zelle $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pt}$ senden werden und die Pt-Kathode zwecks Messung ihres Polarisationspotentials mit einer normalen Pt-H₂-Elektrode von Atmosphärendruck elektrolytisch verbinden werden.

Das System kann jetzt als eine Konzentrationskette betrachtet werden: die MeBelektrode besitzt im Gasraume Wasserstoff von Atmosphärendruck, während bei der Versuchselektrode (unabhängig davon, ob sie Wasserstoff entwickelt oder nicht) eine solche Gasraum-Konzentration von Wasserstoff gedacht werden kann, die mit der H-Konzentration ihres elektromotorisch wirksamen Raumes im Verteilungsgleichgewichte stehen würde.

Diesefiktive (=gedachte) Gasraum-Konzentration stellt aber die abhängige Veränderliche dar, während die H-Konzentration des Adsorptionsraumes in diesem Falle die unabhängige Veränderliche bildet.

Wird also dem Elektrolyten ein Gift zugesetzt, so entspricht die durch den Strom dem Adsorptionsraume ceteris paribus bereits aufgezwungene H-Menge einer höheren fiktiven Gleichgewichtskonzentration des Gasraumes und die Polarisation steigt!

Wir haben hier einen Fall, bei welchem ein Giftzusatz eine Polarisationserhöhung hervorruft, unabhängig davon, ob er die Geschwindigkeit des Kompensationsvorganges beeinflußt!

Nun ist die zeitliche Zunahme der Konzentration des V-Raumes durch die Beziehung gegeben:

$$dc = (\alpha i - \alpha_0 c^n) dt. \quad (5)$$

Hier bedeuten: α_0 den Geschwindigkeitskoeffizient des Kompensationsvorganges und n die Reaktionsordnung.

Bei den Voraussetzungen, daß die Elektrolyse stationär verläuft ($= \frac{dc}{dt} = 0$) und daß der Zerfall der Pt-H-Legierung nach dem Zeitgesetz erster Ordnung verläuft, liefern die Gleichungen (3) und (5)

den folgenden Wert für die in Frage kommende Konzentration, die zweckmäßig als die potentialbestimmende Konzentration charakterisiert und mit c_o bezeichnet werden mag:

$$c_o = \frac{x_i}{x_0} = \frac{\rho \cdot A \cdot i}{x_0} = \frac{l \cdot A \cdot i}{V \cdot x_0}, \quad (6)$$

während die Konzentration im Sinne der WILHELM OSTWALD'schen aktiven Masse durch c_v dargestellt werden mag:

$$c_v = \frac{A \cdot i}{V \cdot x_0}. \quad (6a)$$

Man berücksichtige nämlich, daß durch Verknüpfung dieser Gleichung (6a) mit der Gleichung der Konzentrationskette

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{z}{p} \quad (7)$$

wo z die oben beschriebene fiktive Konzentration des Gasraumes der Versuchselektrode und p diejenige der Bezugselektrode darstellt, sowie mit der Gleichung der speziellen Adsorptionsisotherme¹⁾

$$z = \frac{1}{l} \ln \frac{a}{a - c_v} \quad (8)$$

man wiederum zu einer Funktion des spezifischen Verteilungskoeffizienten gelangt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{pl} + \frac{RT}{2F} \ln \ln \left(\frac{a}{a - \frac{A \cdot i}{V \cdot x_0}} \right). \quad (9)$$

Der doppelte Logarithmus charakterisiert alle Gleichungen der galvanischen Polarisierung, die auf der speziellen Adsorptionsisotherme fußen, und bedeutet, daß die Polarisierung nicht eine einfache logarithmische Stromfunktion, sondern eine mehr geknickte (= gebrochene) Kurve darstellt.

Das erklärt aber den LE BLANC'schen Knickpunkt (= Zersetzungsspannung) der Stromspannungskurve. Von besonderem In-

¹⁾ Diese Gleichung ergibt sich, wenn man die Zunahme der Konzentration des Adsorptionsraumes mit der Zunahme der Konzentration des Gasraumes in erster Annäherung proportional dem Abstand von der Sättigungsgrenze setzt:

$$\frac{dc}{dx} = l(a - c).$$

Vide: REICHINSTEIN, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Verlag Gebr. Leemann & Co., Zürich 1916, Seite 51.

Zuerst habe ich diese Gleichung (in integrierter Form) im Jahre 1915 veröffentlicht: *Z. Elektrochem.* 21 (1915), 371. Mit dieser Adsorptionsisotherme ist die von LANGMUIR im Jahre 1916 angegebene formal identisch.

teresse ist der Umstand, daß auch die experimentell gewonnene stationäre Stromdichte-Spannungskurve eine solche gebrochene Form besitzt.¹⁾

Was nun den spezifischen Verteilungskoeffizienten betrifft, so muß daran erinnert werden, daß er nicht nur vom Elektrodenmaterial und von der chemischen Natur des elektromotorisch aktiven Stoffes abhängt, sondern auch von der Beziehung zwischen den beiden, und ist somit ein selektiver Koeffizient des Adsorptionsvorganges. Die dynamische Verdrängungstheorie interpretiert ihn als einen spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten, während die chemische Theorie der Adsorption ihn als eine Dissoziationskonstante im Sinne des Massenwirkungsgesetzes darstellt.

Was ist nun der konkrete elektromotorisch wirksame Raum einer Metallelektrode? Man vertiefe sich in die Wirkungsweise einer folgenden Wasserstoffelektrode!

In der Figur 1 bedeuten: *A* — ein Glasgefäß, das durch das eingeschmolzene Platinblech (*Pt*) in zwei Teile *B*₁ und *B*₂, die also voneinander hermetisch abgetrennt sind, geteilt ist. Das Platinblech *Pt* besitzt oben eine Drahtzuleitung *l*; mittels der Hähne *H*₁ und *H*₂ kann der Gasraum *B*₁ mit Wasserstoff versorgt werden, während in den Raum *B*₂ verdünnte Schwefelsäure, z. B. bis zur Marke *n* gegeben wird.

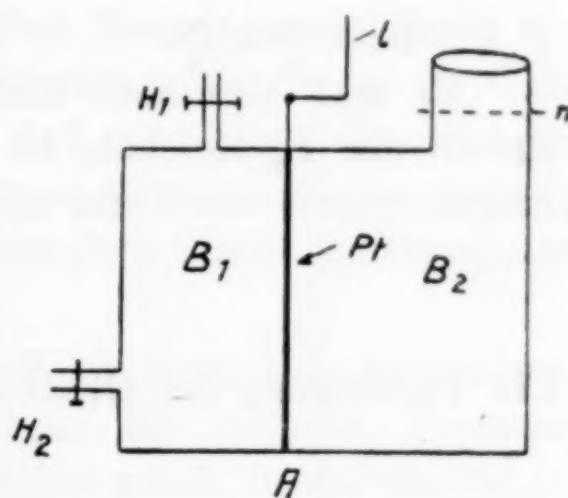


Fig. 1

Nach und nach diffundiert der Wasserstoff durch die ganze Dicke des Platinbleches durch und gelangt schließlich in denjenigen Adsorptionsraum des Platins, in dem sich seitens des *B*₂-Raumes die Bestandteile des Elektrolyten adsorbieren. Und man erkennt, daß nur dieser gemeinsame Raum die Rolle des elektromotorisch wirksamen Raumes spielen kann. Der elektromotorisch wirksame Raum ist somit identisch mit dem konkreten Adsorptionsraume.

Was seine Bestimmung betrifft, so ist es zweckmäßig, dieselbe nicht aus der Elektrolyse mittels der Gleichung (9) durchzuführen, sondern aus einem relativ geringen Polarisationswert, der kurz nach dem Unterbrechen des Stromes der Kathode entspricht. Ist

¹⁾ Vgl. REICHINSTEIN und v. REYTER, *Z. Elektrochem.* 33 (1927), 237.
Z. anorg. u. allg. Chemie. Bd. 168.

der Polarisationswert klein, so kann man in erster Annäherung (statt die Adsorptionsisotherme anzuwenden) die fiktive Gasraum-Konzentration z [die dem Polarisationswerte ($= \pi$) im Momente der Stromunterbrechung entspricht] als geradlinige Funktion der Konzentration im elektromotorisch wirksamen Raume ($= V$) betrachten ($=$ HENRY'sches Gesetz). Und es folgt:

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{z}{p} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c}{l \cdot p}. \quad (10)$$

Um also c zu finden, müssen somit in der Funktion

$$c = f(\pi, l \dots) \quad (11)$$

π und l ermittelt werden.

Ist weiter die Stoffmenge ($= M$) bekannt, die dem V -Raum im Momente der Stromunterbrechung zukommt, so kann gemäß

$$V = \frac{M}{c} \quad (12)$$

V bestimmt werden.

Es muß aber noch bemerkt werden, daß im Falle der Dissoziation der H_2 -Moleküle im V -Raume zu H -Molekülen die Verteilungskonstante die Form annimmt:

$$\frac{c}{Vz} = l. \quad (13)$$

Die Vereinigung der Gleichungen (10), (12), (13) liefert endlich:

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \left(\frac{M}{V \cdot l} \right)^2 \cdot \frac{1}{p} \right\}. \quad (14)$$

Ein auf diesem Wege von mir im Jahre 1911 bestimmter V -Wert ergab für die Tiefe des elektromotorisch wirksamen Raumes ($= \delta_v$) die Zahl¹⁾

$$\delta_v = 4,127 \cdot 10^{-5} \text{ mm.}$$

Der so definierte und bestimmte V -Wert bildet nicht das Forschungsobjekt der phänomenologischen Theorien der Adsorption, nämlich der statischen Lösungstheorie ($=$ statische Verdrängungstheorie), der chemischen Theorie der Adsorption²⁾ und der Kraftlinientheorie der Adsorption.³⁾

¹⁾ *Z. Elektrochem.* 17 (1911). In der Gleichung (34) dieser Arbeit ist bei der Drucklegung versehentlich das Glied dt weggelassen worden.

²⁾ Dieselbe werde ich bald im Anschluß an die Arbeiten von MICHAELIS und RONA (1919 und 1920) entwickeln.

³⁾ A. GORBATSCHEW, *Ph. Ch.* 117 (1925), 134; 118 (1925), 357. Der Forscher benutzt Ausgangsgleichungen und Rechenmethoden, die den REICHINSTEIN'schen formal gleich sind und kommt zu formal gleichen Resultaten.

Als Beispiel betrachten wir die Rechenweise der statischen Verdrängungstheorie.

c sei die Konzentration des Adsorptionsraumes und $x (= M)$ die adsorbierte Stoffmenge; z die Konzentration des Gas-, bzw. flüssigen Raumes.

Formulieren wir die $\frac{dc}{dz}$ -Änderung als ceteris paribus proportional dem Abstände von der Sättigungsgrenze:

$$\frac{dc}{dz} = l(a - c)$$

und setzen wir weiter: $c = \frac{x}{V}$, so kürzt sich V . Ganz analog ver-

schwindet V , wenn man zur Ableitung der strengen Adsorptionsisotherme das Verhältnis der adsorbierten Mengen zweier Stoffe als Funktion der Konzentrationen der entsprechenden Stoffe im Gasraume formuliert. Daraus folgt aber, daß man berechtigt ist, von der Änderung der adsorbierten Stoffmenge (statt Konzentration) mit der Änderung der Konzentration desselben Stoffes im Gasraume zu sprechen.

Der mir oft gemachte Vorwurf, daß ich nicht von demjenigen Adsorptionsraume spreche, von welchem die anderen Forscher sprechen, weise ich somit als unberechtigt zurück, in der statischen Verdrängungstheorie bildet der Adsorptionsraum kein Forschungsobjekt.

Gehe ich aber zur dynamischen Verdrängungstheorie (= mechanistische Theorie der Adsorption) über, so suche ich das Verdrängungsprinzip unter der Voraussetzung zu interpretieren, daß der Adsorptionsvorgang durch die Auflösung des Gases in der Tiefe des festen Stoffes charakterisiert ist, im Gegensatz zu der anderen mechanistischen Theorie, nämlich der molekular-kinetischen Theorie von LANGMUIR, die den Adsorptionsvorgang lediglich in der Bindung der Restvalenzen der oberflächlichen Schicht der Moleküle des festen Stoffes erblickt. Aber die LANGMUIR'sche Annahme ist nur ein Spezialfall, denn die Auflösung von Kohlensäure im Wasser ist ja ihre Auflösung in einem konkreten Raum (und nicht ihre Bindung durch die Wasseroberfläche). Dieser Auflösungsvorgang kann aber nur soweit vor sich gehen, bis bei hohem Gasdruck, wo aber noch die Gasgesetze gelten, die Sättigungsgrenze erreicht

wird. Es gilt somit, wie ich zeigen konnte (1925¹⁾) auch hier die Gleichung:

$$\frac{dc}{dz} = l(a - c).$$

Das HENRY'sche Gesetz ist danach nur der anfängliche Teil der Kurve, die durch die $c = f(z)$ -Funktion gegeben ist, während ich andererseits den Beweis führen (1927) konnte, daß alle Gleichungen der Adsorptionsisotherme auch für den Vorgang der Löslichkeitserniedrigung bei flüssigen Lösungen gelten.²⁾ Schließlich sei bemerkt, daß tiefere Gründe (hauptsächlich der statisch-dynamische Parallelismus) es verlangen, daß der Adsorptionsvorgang einheitlich mit dem Vorgange der Ausbildung der festen Lösungen behandelt wird.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Vorstellungen vom spezifischen Adsorptionsvolumen und von dem elektromotorisch wirksamen Raume wurde die Theorie der galvanischen Polarisierung entwickelt. Dieselbe stellt somit ein Adsorptionsproblem dar und erklärt das Auftreten des Knickpunktes bei der Zersetzungsspannungskurve.

¹⁾ Z. Elektrochem. 31 (1925), 593; 33 (1927), 455.

²⁾ Z. Elektrochem. 33 (1927), 122.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1927.

Untersuchung des thermischen Zerfalls von Ferrosulfat.

VON ERICH GREULICH.

Mit 3 Figuren im Text.

Über die Dissoziation des Ferrosulfates haben bisher KEPPELER und D'ANS¹⁾ eine Untersuchung nach der dynamischen Methode ausgeführt, deren Ergebnisse jedoch keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben dürfen. WÖHLER²⁾, BODENSTEIN³⁾ und MARCHAL⁴⁾ bestimmten die Zersetzungsdrucke von Sulfaten nach der statischen Methode.

Die Darstellung von FeSO_4 .

Der allgemein übliche Weg der Herstellung des wasserfreien Salzes durch Erhitzen des Hydrates versagt in diesem Fall. SCHARIZER⁵⁾ fand beim Erhitzen des Eisenvitriols an der Luft, daß er unter teilweiser Oxydation zu basischem Ferrisulfat das letzte Wasser vollkommen erst beim Glühen verliert. Schließt man die Oxydation aus, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet, so gelingt es bei 300° nicht, das Hydratwasser vollständig auszutreiben. Durch Umsatz von 100%iger H_2SO_4 mit wasserfreiem Eisenchlorür in einer Wasserstoffatmosphäre wurde dagegen ein wasserfreies (etwas Ferrisalz enthaltendes) Sulfat erhalten. Die überschüssige Schwefelsäure wurde durch Erhitzen auf 230° im Wasserstoffstrom vertrieben. Das Produkt hatte eine grauweiße Farbe und war von folgender Zusammensetzung:

36,40% Fe, davon 36,0% Fe^{II}

21,27% S,

d. h. es bestand zu 98,1% aus Ferrosulfat, Rest aus Ferrisulfat.

¹⁾ KEPPELER und D'ANS, *Z. phys. Chem.* 62 (1908), 89.

²⁾ *Ber.* 41 (1908), 703.

³⁾ BODENSTEIN und SUZUKI, *Z. Elektrochem.* 16, S. 912.

⁴⁾ MARCHAL, *Journ. de chim. phys.* 22 (1925), 325 ff.

⁵⁾ SCHARIZER, *Z. f. Kristallogr.* 30 (1898), 209.

Meßmethode.

Der Zersetzungsdruck wurde nach der statischen Methode gemessen, welche eine der von MARCHAL benutzten ganz ähnliche Ausgestaltung erfuhr. Die Substanz wurde in einem Pt-Folie-Ofen erhitzt, mit einer derartigen Gleichmäßigkeit, daß die Temperatur bis auf 2° konstant gehalten werden konnte. Das Reaktionsgefäß aus Supremaxglas befand sich in der Mitte des Ofens. Zur Messung des Druckes war an dem einen Ende des Reaktionsgefäßes ein Stutzen aus Supremaxglas angesetzt, der etwa 5 cm aus dem Ofen herausragte und an seinem Ende durch Schliff mit der Hochvakuumseite eines Volmeraggregats verbunden war. Dicht hinter dem Schliff war das Manometer angebracht, mit Einteilung zur Messung des Druckes bis 760 mm Hg versehen. Zur Absperrung des Reaktionsraumes diente ein Vakuumhahn dicht hinter dem Ansatz des Manometerstutzens. Die Temperatur wurde außerhalb des Reaktionsgefäßes mittels eines Pt-Rh-Thermoelementes gemessen, das bei den Erstarrungspunkten des Bleis, Zinks und Antimons geeicht war. Als Schmiermittel der Schliffverbindung wurde glasige Metaphosphorsäure unter einer Schicht Quecksilber benutzt. Für den Vakuumhahn erwies sich allein Ramsayfett als geeignet, das in so dünner Schicht aufgetragen wurde, als zur Aufrechterhaltung des Vakuums notwendig war und bei den Versuchen auch nach tagelanger Einwirkung der Reaktionsgase keine sichtbare Veränderung aufwies. Den bei der Dissoziation frei werdenden Gasen stand ein Raum von ungefähr 100 cm³ zur Verfügung, für welchen also 2 g Substanz zur Ausfüllung mit den Reaktionsgasen mit mehrfacher Sicherheit genügen mußten.

Ausführung der Messungen.

Nach Einsatz der Substanz wurde die Apparatur evakuiert, der Ofen auf 230° gebracht und die sich bei dieser Temperatur entwickelnden Gase, die von Spuren nicht verflüchtigter H₂SO₄ herrührten, durch Absaugen entfernt, bis Konstanz des Druckes eingetreten war. Darauf wurde die Temperatur um ein entsprechendes Intervall allmählich gesteigert und dort so lange konstant gehalten, bis wieder Konstanz des Druckes eingetreten war. Dieser wurde unter gleichzeitiger Ablesung des Barometerstandes festgestellt. Die Ablesungen wurden nicht auf 0° korrigiert.

Tabelle 1.

Temperatur °C	Druck cm Hg	Temperatur	Druck cm Hg
251	0,21	235	0,12
316	1,01	315	0,99
376	2,04	386	2,84
433	3,21	482	7,27
614,5	25,40	522	8,37
634	32,76		
654	54,62	631	29,6
698	126,3	645	58,68
		656	63,54

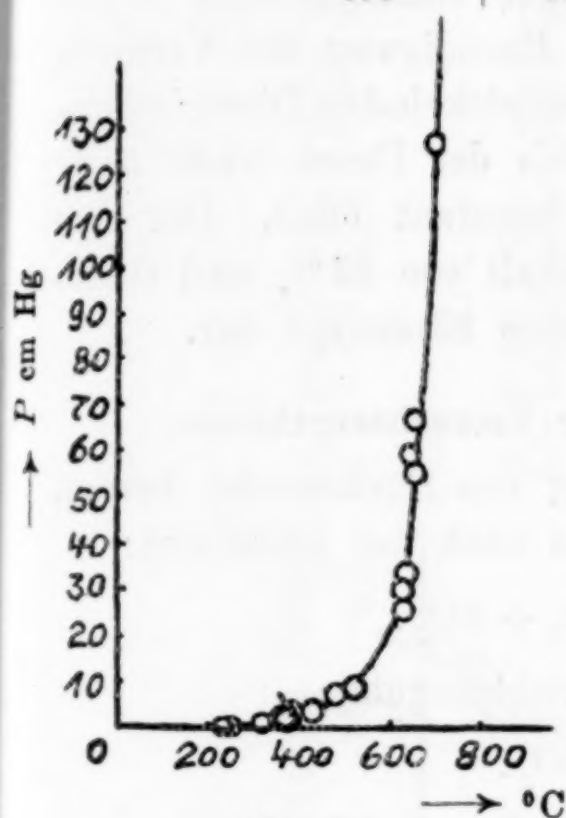


Fig. 1.

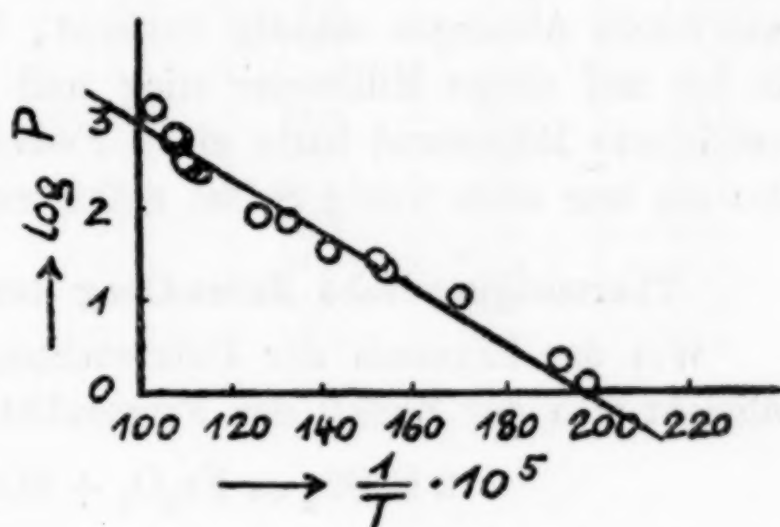


Fig. 2.

Die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur zeigen Tabelle 1 und Figg. 1 und 2.

Über den Verlauf einzelner Druckmessungen gibt Tabelle 2 Aufschluß.

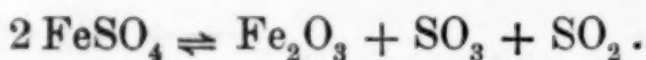
Tabelle 2.

Gleichgewicht bei 315°		Gleichgewicht bei 614,5°		Gleichgewicht bei 654°	
Zeit	Druck cm Hg	Zeit	Druck cm Hg	Zeit	Druck cm Hg
10 ²⁵	0,80	18 ⁵¹	13,30	23 ³⁵	41,04
11 ⁰⁵	0,96	19 ³⁰	19,25	23 ⁴⁷	43,09
11 ³⁵	0,99	19 ⁵⁴	21,08	23 ⁵⁶	44,56
11 ⁵⁰	0,98	20 ²⁵	25,06	0 ⁰⁸	46,54
12 ¹⁰	0,99	20 ⁵⁵	25,40	0 ³⁹	50,32
		21 ²⁵	25,40	0 ⁵⁶	52,04
				1 ⁰⁰	52,62
				1 ⁰⁸	53,34
				1 ¹⁵	53,87
				1 ²⁶	54,62
				1 ⁵⁰	54,58

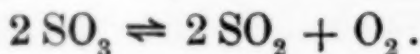
Um die Reversibilität des Umsatzes nachzuweisen, wurde in einem Falle die Temperatur von 645° , wo das Gleichgewicht bei einem Druck von 586,8 mm gelegen hatte, auf 634° erniedrigt. Hierbei stellte sich schließlich ein Druck von 329 mm ein in genügender Übereinstimmung mit der durch Erhitzen auf 634° erhaltenen Zahl. Der Rückstand, der nach Beendigung des Versuchs im Reaktionsgefäß zurückblieb, war rot gefärbt und bestand, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, aus Eisenoxyd und unzersetztem Sulfat. Zwecks vollständiger Sicherstellung dieses Ergebnisses wurde in einem Falle nach Beendigung des Versuchs bei einer Temperatur von 750° die sich entwickelnden Dissoziationsgase durch Absaugen ständig entfernt, bis der Druck nicht mehr als bis auf einige Millimeter stieg und konstant blieb. Der nun verbliebene Rückstand hatte einen Fe-Gehalt von 67% und stellte also ein nur noch wenig Sulfat enthaltendes Eisenoxyd dar.

Thermodynamische Behandlung der Versuchsergebnisse.

Wie das Ergebnis der Untersuchung des Rückstandes besagt, vollzieht sich der Zerfall des Ferrosulfats nach der Gleichung:



Für SO_3 gilt außerdem die Gleichgewichtsbedingung:



Aus beiden Reaktionsgleichungen folgen für die Teildrucke p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} die Beziehungen:

$$P = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} \quad (1)$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}. \quad (2)$$

Die Temperaturabhängigkeit des SO_3 -Gleichgewichts wird nach BODENSTEIN und POHL¹⁾ mit großer Genauigkeit durch die Gleichung wiedergegeben:

$$\log K_c = -\frac{10373}{T} - 2,222 \log T + 14,555. \quad (3)$$

Führt man nun die sich nach beiden Reaktionsgleichungen einstellenden Teildrucke der Gase als besondere Größen ein, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$p_{\text{SO}_3} - p_{\text{SO}_2} + 4 p_{\text{O}_2} = 0. \quad (4)$$

¹⁾ BODENSTEIN und POHL, Z. Elektrochem. 11 (1905), 373.

Durch Zusammenfassung von (1) bis (4) können für die bestimmten Temperaturen die Teildrucke der Gase berechnet werden. (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Temperatur		P	p_{SO_3}	p_{SO_2}	p_{O_2}	p_{SO_3}
	absolut	cm	cm	cm	cm	cm berechn.
235°	508°	0,1	0,05	0,05	—	0,07
251	524	0,2	0,1	0,1	—	0,1
315	588	1,0	0,5	0,5	—	0,4
316	589	1,0	0,5	0,5	—	0,4
376	649	2,0	1,0	1,0	—	1,0
386	659	2,8	1,4	1,4	—	1,2
433	706	3,2	1,6	1,6	—	2,2
482	755	7,3	3,6	3,7	—	3,9
522	795	8,4	4,1	4,3	0,1	5,8
614,5	887,5	25,4	10,8	13,8	0,8	13,1
631	904	29,6	12,1	16,4	1,1	15,0
634	907	32,8	13,4	18,1	1,2	15,3
645	918	58,7	24,9	32,0	1,8	16,6
654	927	54,6	22,3	30,3	2,0	17,7
656	929	63,5	26,3	35,0	2,2	18,0
698	971	126,3	31,2	82,3	12,8	24,0

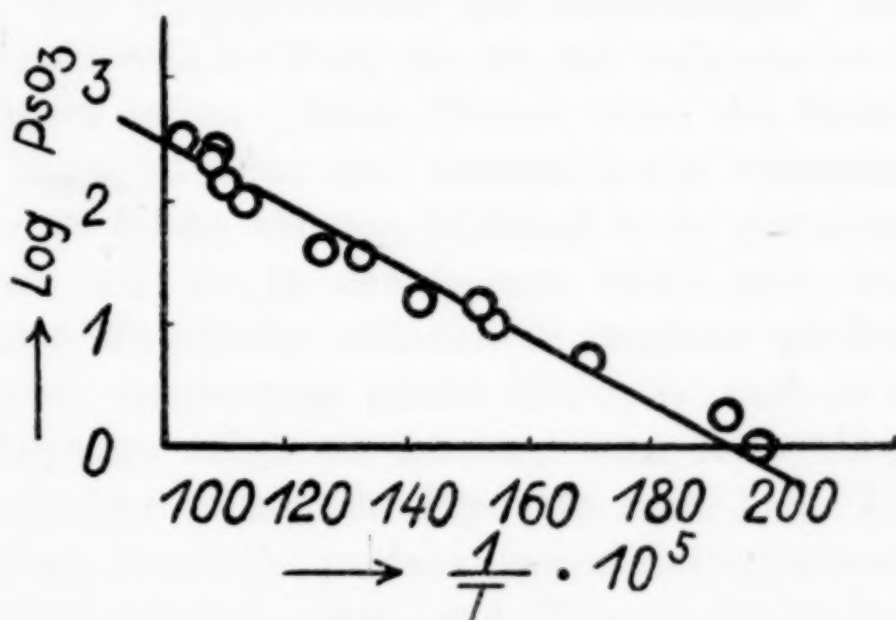


Fig. 3.

Die Logarithmen der SO₃-Teildrucke sind in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in Fig. 3 dargestellt; sie erfüllen die Gleichung einer Geraden von der Form:

$$\log p_{\text{SO}_3} = -\frac{2691,8}{T} + 5,1526, \quad (5)$$

welche man auch in der Art schreiben kann:

$$\log p_{\text{SO}_3} = -\frac{7481}{4,573 T} + 3,5 \log T - 1,8233. \quad (6)$$

Aus der Tabelle geht hervor, daß die danach berechneten SO_2 -Teildrucke, soweit es die Genauigkeit der Temperaturkonstanz gestattet, befriedigend mit den beobachteten Werten übereinstimmen.

Benutzt man Gleichung (5) zur Berechnung der Dissoziationswärme, so ergeben sich dafür zwischen 316 und 554° 12,3 Cal. Leider läßt sich ein Vergleich mit Werten aus thermochemischen Messungen nicht durchführen, da die Bildungswärme des wasserfreien Sulfates noch nicht gemessen ist. Dagegen ist es möglich aus der Dissoziationswärme die Bildungswärme des Ferrosulfates zu berechnen. Es ergeben sich 189,5 Cal in offenbar angemessenem Verhältnis zu der in verdünnter Lösung gemessenen Bildungswärme von 234,9 Cal.

Als Dissoziationspunkt unter Atmosphärendruck ergibt sich, aus den Versuchswerten extrapoliert, eine Temperatur von 680°.

Breslau, Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule, 27. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1927.

Zur Entstehung des Chilesalpeters.

VON ERNST WILKE-DÖRFURT.

Die Frage nach dem Ursprung der Salpeterlager in Chile hat STOKLASA¹⁾ 1924 von neuem angeschnitten. Er glaubte eine auffallende Ähnlichkeit in der Zusammensetzung der salpeterführenden Schicht, und zwar ihres nitratsfreien Anteils, ihres Liegenden und ihres Hangenden mit Auswürfen des Vesuvs gefunden zu haben. Außerdem traf er in der glühenden Lava Ammoniumchlorid und in der erstarrenden die Chloride und Sulfate von Natrium und Kalium an. Weiter schreibt er den Satz: „In der Umgebung von Neapel bemerkt man vielerorts Kristalle von Nitraten.“ Sodann führt er eine in den drei Hauptschichten des Salpeterlagers von ihm gefundene Radioaktivität ins Feld, die sie mit vulkanischen Produkten gemeinsam haben sollen. Seine Theorie über die Entstehung der chilenischen Lager ist daher die: Ammoniak aus vulkanischen Eruptionen, denn nur solche könnten Stickstoff in so gewaltigen Mengen geliefert haben, wie sie in den Lagern fixiert sind, wurde durch Bakterien unter Mitwirkung radioaktiver Substanz nitrifiziert. Eine Stütze für seine Anschauung glaubt STOKLASA auch in dem Jodgehalt des Salpeters sehen zu müssen, denn nach älteren Untersuchungen enthalten vulkanische Produkte auch Jod. Am Schlusse seiner Mitteilung vergleicht er dann reines Natriumnitrat und synthetischen Natronsalpeter einer- und Chilesalpeter andererseits in bezug auf ihre Düngewirkung beim Rübenbau und findet, „daß der Stickstoff in Form von Chilesalpeter die größte Potenz zum Aufbau neuer lebender Masse der Zuckerrübe besitzt“.

Von STOKLASA's Ausführungen sagten bald darauf v. FEILITZEN und EGNÉR²⁾, daß versucht worden sei, sie als einen Beweis für die Überlegenheit des Chilesalpeters gegenüber dem künstlichen Natronsalpeter auszunützen, und es sei zu befürchten, daß solche angebliche Mehrwirkung des Chilesalpeters von der Reklame ausgebeutet

¹⁾ Chem.-Ztg. 1924, 4.

²⁾ ebenda S. 325.

wird zum Nachteil des bisher als ebenbürtig angesehenen aus dem Luftstickstoff hergestellten Natronsalpeters. STOKLASA's Schluß widersprechen sie scharf auf Grund eigener Feststellungen: daß 1. der Jodgehalt des Chilesalpeters viel kleiner ist und also bei der Düngung weit weniger wirksam sein kann, als STOKLASA annimmt, und daß 2. sich in den von ihnen untersuchten Chilesalpeterproben keine Radioaktivität auffinden ließ. Die Frage nach der Entstehung der Salpeterlager unberührt lassend, sind sie der Meinung, die Düngewirkung des Chilesalpeters wird durch seinen Jodgehalt und durch eine etwaige Radioaktivität nicht beeinflußt.

In einer Erwiderung an die genannten Forscher teilt dann STOKLASA¹⁾ mit, daß seine Hypothese über den Ursprung des Salpeters in Chile bei den chilenischen Forschern vollen Anklang gefunden habe, und schließt aus neuen eigenen Messungen der Radioaktivität vulkanischer Produkte und in der Umgebung des Vesuvs, daß die hohe Fruchtbarkeit dieser Gegend von der Radioaktivität herrühre, weil sie namentlich die Assimilationsprozesse des elementaren Stickstoffs und weiter auch die Nitrifikationsprozesse stark beeinflusse: die Emanation, die aus den Böden entweicht, verursache die ungemeine Förderung der Dissimilationsprozesse der Bakterien. Es wird aufrecht erhalten, der Chilesalpeter sei stets mehr oder weniger radioaktiv. Was das Jod anlangt, so gibt er zu, daß er nur bei der Zuckerrübe, aber nicht bei anderen Kulturpflanzen, eine wachstumsfördernde Wirkung beobachtet habe.

Zwei das Jod betreffende Thesen STOKLASA's stehen also zur Diskussion. Die eine: daß der Chilesalpeter wegen seines Jodgehalts als Düngemittel dem synthetischen überlegen sein soll, ist, darin muß man v. FEILITZEN und EGNÉR beipflichten, sicherlich zu früh aufgestellt. In dieser allgemeinen Fassung ist sie sogar vermutlich falsch. Ohne Zweifel ist das Jod ein physiologisch sehr wirksames Element, indes, solange uns auf dieses Gebiet nur das Licht einer einzigen wirklich grundlegenden Entdeckung fällt, nämlich derjenigen von STOKLASA²⁾, daß für die Halophyten das Jod unentbehrlich ist, können wir Art und Größe dieser Wirkung nicht übersehen. Wenn der Stoffwechsel der Zuckerrübe, wie dieser

¹⁾ l. c. S. 949.

²⁾ *Z. angew. Chem.* 40 (1927), 20.

Forscher ebenfalls fand, schon auf ganz kleine Jodmengen anspricht, dann kann das seinen Grund darin haben, daß, worauf er selbst hinwies, diese Pflanze ihre Abstammung von *Beta maritima* herleitet. Diese hat einen marinen und keinen terrestrischen Salzstoffwechsel, wie ihn die übrigen Kulturpflanzen besitzen. Beide sind grundverschieden, können sich also auch in der Lage der Schwellenwerte für den unteren, unbedingt nötigen, und für den oberen, eben noch nicht schädlich großen, Jodgehalt in der Umgebung, wobei Boden, Luft, Wasser und Einfuhrjod¹⁾ zusammengerechnet werden müssen, wesentlich unterscheiden.

Die andere These STOKLASA's, der Jodgehalt des Chilesalpeters spräche für seinen vulkanischen Ursprung, soll im folgenden näher betrachtet werden. Was zunächst die anderen Argumente angeht, die für eine vulkanische Entstehung der Salpeterlager ins Feld geführt werden, so ist der Befund einer auffallenden Ähnlichkeit der Lagergesteine mit vulkanischen Produkten viel zu wenig belegt. Es werden 28 Elemente aufgezählt, die in den Produkten des Vesuvausbruchs von 1906 gefunden worden sind, aber nicht diejenigen, aus denen die Salpeterlandschaft besteht. Es wird kein einziges Mineral genannt, außer den Chloriden und Sulfaten des Kaliums und Natriums, das durch Mineral- oder durch petrographische Analyse in beiden vorkommend nachgewiesen wäre. Lediglich die Tatsache, daß beim Vesuvausbruch Ammoniak und Chlorammonium auftreten, bleibt übrig, um die Vulkaneruption mit dem Salpeterlager stofflich zu verbinden. Denn die Kristalle von Nitraten in der Umgebung von Neapel sind doch in diesem mehrtausendjährigen Kulturland wohl Mist-, Kehr-, Mauer- oder Höhlensalpeter viel wahrscheinlicher als nitrifizierter Vulkanammoniak. Gegen STOKLASA's Anschauung von der Entstehung des Salpeters, so könnte man mit gleichem Recht sagen, sprechen zwei Stoffe: der Schwefel und das Natriumchlorid. Charakteristisch für vulkanische Gegenden ist der elementare Schwefel. Er fehlt im Salpeterlager. Andererseits besteht die Caliche, aus der in der Hauptsache der Salpeter gewonnen wird, neben Natriumnitrat aus 10—60% Chlornatrium. Dies ist, geologisch angesehen, typisch für marine Bildungen und, physiologisch betrachtet, kennzeichnend für den marinen Salzstoffwechsel der Pflanzen. Vulkanischen Schwefel in Sulfate umgewandelt zu denken und damit die Alkali- und Erdalkalisulfate als Begleiter des

¹⁾ Ann. 453 (1927), 298.

Salpeters erklären zu wollen, wäre an sich zu rechtfertigen, indes scheint das Mengenverhältnis zwischen Sulfaten und Chloriden im Salpeterlager demjenigen in den übrigen Meersalzausscheidungen zu entsprechen.

Ist der Hinweis auf diese beiden Elemente geeignet, Zweifel in die Richtigkeit der neuen Ansicht über den Ursprung des Natursalpeters entstehen zu lassen, so kann sie als recht unwahrscheinlich und unnötig erwiesen werden durch eben den Jodgehalt, der sie nach Meinung ihres Urhebers stützen sollte; dann nämlich, wenn man die Größenordnung des Jodvorkommens im Chilesalpeter ansieht. In jung- und altvulkanischen und plutonischen Gesteinen sind nach STOKLASA¹⁾ im Mittel etwa 0,4 mg Jod auf das Kilo enthalten. Im Ozeanwasser sind im Liter von v. FELLENBERG²⁾ 0,05 mg beobachtet. Bei 35 g festen Salzen im Liter Meerwasser macht das 1,5 mg auf das Kilo Meersalz, also schon eine erhebliche Anreicherung des Jods. Einer ganz anderen Größenordnung des Jodgehalts aber begegnen wir im Chilesalpeter, der 800 mg auf das Kilo Rohsalpeter enthält. Berücksichtigt man, daß dieser durch eine Auslaugung der Salpetererde entsteht, so ist der Jodgehalt des Gesamtsalpeterlagers sicherlich kleiner, aber er bleibt mehrhundertfach über dem der Gesteine, auch der vulkanischen, und des Ozeans. Diese starke Anreicherung des Jods wird sogleich verständlich, wenn man die Jodmengen ansieht, die von Meeresbewohnern aufgenommen werden. Der Badeschwamm enthält nach v. FELLENBERG³⁾ und anderen Beobachtern etwa 4000 mg pro Kilo⁴⁾, für eine japanische Meeresalge und für Meerestang in getrocknetem Zustande fand dieser Schweizer Forscher 2645 und 900 mg Jod pro Kilo⁵⁾, und dementsprechend enthält die Tangasche (KELP, VARECH) 5000 bis 20000 mg Jod im Kilo.

Es ist also ohne die Beteiligung von Meeresorganismen die hohe Jodkonzentration in Salpeterlagern gar nicht zu erklären.

¹⁾ *Z. angew. Chem.* 40 (1927), 20.

²⁾ Monographie: „Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods“, Sonderausgabe aus „Ergebnisse der Physiologie“, Bd. 25, München 1926. Im folgenden kurz als Mon. zitiert.

³⁾ Mon. 262.

⁴⁾ Verf. fand gemeinsam mit J. BECK (Diss. J. BECK, Stuttgart 1926, Manusk.) 8000 und 9000 mg im Kilo.

⁵⁾ Mon. 261.

Keinesfalls aber ist sie, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, mit dem Jodgehalt vulkanischer Produkte in Zusammenhang zu bringen. Ganz im Gegenteil: die Größenordnung der Jodmenge im Chilesalpeter zwingt dazu, ihn als organogen anzusehen, wie man das schon von jeher getan hat. Ja, man darf auch, wie das geschieht, annehmen, daß ein maritimer Salzstoffwechsel vorgelegen hat, denn nur in Meerespflanzen und -Tieren sind Jod und Natriumchlorid in solchem Maße am Stoffwechsel beteiligt, daß die Größenordnung ihres Auftretens im Salpeter verständlich sein kann.

Das Vorgebrachte gewinnt an Anschaulichkeit, wenn man folgendes überlegt. Die Salpeterlager wären also Orte, an denen der Stickstoff organischer Substanz in mineralisiertem Zustande konserviert worden ist, wie ganz entsprechend in den Kohlelagern der Kohlenstoff und in Phosphatlagern der Phosphor lebender Materie mineralisiert sind. Da das Jod ein Stoffwechselelement ist, findet es sich, wie seit langem bekannt ist, auch in den Kohle- und Torfablagerungen. Für Steinkohlenruß gibt v. FELLEBERG¹⁾ die Zahl 39 mg pro Kilo an. Das Jod findet sich aber auch, wie Untersuchungen des Verfassers dargetan haben, in allen organogenen Phosphatlagern.²⁾ So zeigt z. B. das Curaçaophosphat 72,4 mg und das Lahnphosphat sogar 280 mg Jod im Kilo, also gegenüber den Urgesteinen mit 0,4 mg und dem Ozeansalz ebenfalls eine starke Anreicherung. Das Jodvorkommen in der Kohle, in den Phosphatlagern und im Salpeter macht es angesichts seiner Größenordnung höchstwahrscheinlich, daß sie alle drei die gleiche Entstehung haben, daß also auch der Chilesalpeter aus organischer Materie hervorgegangen ist und sein Stickstoff ehemals durch Organismen assimiliert wurde. Bei der Größe des Anteils, den dieses Element an der lebenden Substanz in Pflanze und Tier nimmt, scheint es durchaus nicht verwunderlich, daß Salpeterlager von so großer Mächtigkeit und Ausdehnung entstehen konnten. Sie sind in ihrem Stickstoffgehalt nicht unverständlich, wie STOKLASA meint, wenn man mit ihnen die Steinkohle-, Braunkohle- und Torflager, sowie die Phosphatlager ihrer Größe nach vergleicht.

¹⁾ Mon. S. 279.

²⁾ Ann. 453 (1927), 298.

Zusammenfassung.

Es wird ausgeführt, daß eine Behauptung, der natürliche Chilesalpeter sei in der Düngewirkung durch seinen Jodgehalt dem synthetischen Salpeter überlegen, so lange ungerechtfertigt erscheint, bis die Rolle des Jods im Pflanzenstoffwechsel erkannt ist, und es wird einer Hypothese STOKLASA's, die Salpeterlager seien vulkanischen Ursprungs, mit dem Hinweis auf die Größenordnung ihres Jodgehalts widersprochen.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1927.

Änderung der Zähigkeit und des elektrischen Leitvermögens von Solen beim Altern und die Bildung von Gallerten anorganischer Stoffe.

Von N. R. DHAR und D. N. CHAKRAVARTI.¹⁾

In früheren Arbeiten²⁾ haben wir gezeigt, daß die Zähigkeit hydrophober Kolloide mit der Zeit abnimmt, während bei hydrophilen Kolloiden diese Größe beim Altern zunimmt. Das elektrische Leitvermögen und die Oberflächenspannung steigen beim Altern hydrophober Kolloide, während bei hydrophilen Kolloiden diese Größen mit der Zeit abnehmen.

Wir haben gezeigt, daß die Zähigkeiten der Sole von Ferrihydroxyd, Preußischblau, Kupferferrocyanid, Arsensulfid, Stannihydroxyd, Kristallviolett usw. mit der Zeit abnehmen, während das elektrische Leitvermögen beim Altern zunimmt. Leitvermögen und Zähigkeit von Molybdänsäure und Kongorot zeigen keine erheblichen Änderungen beim Altern, und es ist daher wahrscheinlich, daß diese beiden Stoffe auf der Grenze zwischen hydrophoben und hydrophilen Kolloiden stehen.

In dieser Arbeit teilen wir die Ergebnisse an verschiedenen anderen Solen mit. Wir haben die folgenden Versuchswerte für die Zähigkeit und das elektrische Leitvermögen erhalten:

Tabelle 1. Thoriumhydroxydsol.

Das Sol war hergestellt durch Dialyse einer Thoriumnitratlösung in der Kälte. Konzentration des Sols = 4,25 g ThO₂ im Liter. Temp. 25°.

Datum	7. Febr. 27	11. Febr. 27	29. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	$6,43 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$
Zähigkeit	0,00917	0,00915	0,00911

Tabelle 2. Thoriumhydroxydsol

Das Sol war hergestellt durch Kochen einer Lösung von Thoriumnitrat und Dialyse derselben während einer Woche. Konzentration des Sols = 2,52 g ThO₂ im Liter. Temp. 25°.

Datum	8. März 27	30. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	$5,634 \cdot 10^{-4}$	$5,820 \cdot 10^{-4}$
Zähigkeit	0,00913	0,00910

¹⁾ Aus dem engl. Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 162 (1927), 237; Kolloid.-Zeitschr. 42 (1927), 120.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 168.

Tabelle 3. Ferrihydroxydsol.

In der Kälte hergestellt und drei Tage dialysiert. Konzentration des Sols
22,3 g Fe_2O_3 im Liter. Temp. 25° .

Datum	Sp. Leitvermögen	Zähigkeit
29. Jan. 27	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0,01001
4. Febr. 27	$2,92 \cdot 10^{-4}$	0,00999
28. Febr. 27	$2,98 \cdot 10^{-4}$	0,00992
26. April 27	$3,45 \cdot 10^{-4}$	0,00982
11. Juli 27	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,00973

Tabelle 4. Cerihydroxydsol.

Das Sol wurde hergestellt durch 15 Minuten langes Kochen einer Lösung von
Ceri-Ammoniumnitrat und Dialyse während sieben Tagen. Konzentration des
Sols = 13,18 g CeO_2 im Liter. Temp. 25° .

Datum	22. Febr. 27	25. Febr. 27	28. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	0,00949	0,00948	0,00943

Tabelle 5. Benzopurpurin.

Konzentration des Farbstoffes 10 g im Liter. Temp. 25° .

Datum	4. März 27	11. März 27
Sp. Leitvermögen . . .	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	0,00942	0,00936

Tabelle 6. Kieselsäuresol.

Das Sol wurde hergestellt in der Kälte durch Einwirkung von Wasser auf
Siliciumtetrachlorid und Dialyse während eines Monats. Konzentration des
Sols = 12,075 g SiO_2 im Liter. Temp. 30° .

Datum	4. April 27	6. April 27	7. April 27	2. Mai 27
Sp. Leitvermögen . . .	$2,045 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	0,00851	0,00872	0,00919	0,01121

Tabelle 7. Kieselsäuresol.

Das Sol wurde hergestellt durch Einwirkung von heißem Wasser auf Silicium-
tetrachlorid und Dialyse während eines Monats. Konzentration des Sols =
6,17 g SiO_2 im Liter. Temp. 30° .

Datum	4. April 27	2. Mai 27	13. Juli 27
Sp. Leitvermögen . . .	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	—
Zähigkeit	0,01007	0,01021	0,06123

Tabelle 8. ODEN's Schwefelsol.

Konzentration des Sols = 3,5 g Schwefel im Liter. Temp. 25° .

Datum	28. Jan. 27	4. Febr. 27	28. Febr. 27	26. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	0,00989	0,00991	0,01006	0,01054

Tabelle 9. Gelatine KAHLBAUM (Golddruck).

1%ige Lösung mit 4 cm³ Toluol als Konservierungsmittel in 500 cm³ Lösung.
Temp. 30°.

Datum	16. März 27	21. März 27	28. März 27	2. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	2,70 · 10 ⁻⁴	2,68 · 10 ⁻⁴	2,69 · 10 ⁻⁴	2,72 · 10 ⁻⁴
Zähigkeit	0,01035	0,01967	0,01890	0,01810

1%ige Gelatine mit 1 cm³ Toluol.

Datum	16. März 27	21. März 27	28. März 27	2. April 27
Sp. Leitvermögen . . .	2,73 · 10 ⁻⁴	2,71 · 10 ⁻⁴	2,72 · 10 ⁻⁴	2,72 · 10 ⁻⁴
Zähigkeit	0,01034	0,01970	0,01780	0,0165

1%ige Gelatine mit 0,1 cm³ Toluol.

Datum	22. März 27	23. März 27	28. März 27
Sp. Leitvermögen . . .	2,80 · 10 ⁻⁴	2,80 · 10 ⁻⁴	2,85 · 10 ⁻⁴
Zähigkeit	0,01043	0,01170	0,00923

Diese Versuche mit Gelatine zeigen, daß die Zähigkeit mit der Zeit steigt. Sie verhält sich also wie ein typisches hydrophiles Kolloid. Das elektrische Leitvermögen der Gelatine ändert sich nicht mit der Zeit.

Unsere Versuche lassen erkennen, daß Thoriumhydroxydsol, welches in der Hitze oder in der Kälte hergestellt ist, sowie in der Hitze bereitete Cerhydroxydsol sich wie typisch hydrophobe Kolloide verhalten, indem die Zähigkeit mit der Zeit abnimmt und das Leitvermögen anwächst.

Bei ODEN's Schwefelsol wächst die Zähigkeit und das Leitvermögen nimmt ab; es ist aber schwierig, entscheidend festzustellen, ob dies Verhalten auf die hydrophile Natur des Sols zurückzuführen ist, oder auf die allmähliche Zersetzung der Pentathionsäure, die stets in ODEN's Schwefelsol vorhanden ist. Die Pentathionsäure gibt bei der Zersetzung Schwefel, und daher steigt die tatsächliche Schwefelkonzentration und mit ihr die Zähigkeit. Die Abnahme des elektrischen Leitvermögens ist leicht erklärlich aus der Zersetzung der leitenden Pentathionsäure.

Die Zähigkeit von heiß und kalt bereiteten Kieselsäuresolen steigt beim Altern und ebenso nimmt das elektrische Leitvermögen zu. Das eigenartige Verhalten ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die folgenden Ursachen. Bei der Kieselsäure treten neben den Kolloidteilchen auch molekulargelöste Teilchen von Kieselsäure auf, die nur sehr wenig Einfluß auf die Zähigkeit und das Leitvermögen des Systems besitzen. Im Laufe der Zeit aggregieren sich die Molekeln zu Kolloidteilchen und daher wächst die Zähigkeit mit der Zeit. Das elektrische Leitvermögen aber nimmt zu, weil die bereits in dem System vorhandenen Kolloidteilchen ihr Adsorptions-

vermögen verlieren und den adsorbierten Elektrolyten freigeben. Demnach scheint es im ganzen, daß Kieselsäuresol mit der Zeit immer instabiler wird, und sich beim Altern wie ein hydrophobes Kolloid verhält.

Es ist von Interesse festzustellen, daß das in der Hitze bereitete Kieselsäuresol, obgleich seine Konzentration geringer ist als die des kalt hergestellten Sols, eine höhere Anfangszähigkeit besitzt als dieses.

Diese scheinbare Anomalie wird wahrscheinlich hervorgerufen durch eine stärkere Aggregation der molekularen Kieselsäureteilchen, in dem heißbereiteten Sol gegenüber denen des kaltbereiteten Sols. Im allgemeinen haben wir gefunden, daß ein in der Kälte hergestelltes Sol zäher ist, als ein heiß hergestelltes. Bei der Kieselsäure liegen die Verhältnisse jedoch umgekehrt, und dies ist anormal.

Läßt man ein Kieselsäuresol altern, so wächst die Zähigkeit, und nach einiger Zeit liefert es eine Gallerte. Diese wird aber im Verlaufe der Zeit, selbst wenn man sie in einem verschlossenen Gefäße aufhebt, wieder beweglich.

In einer neueren Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß ein in der Kälte hergestelltes Cerihydroxydsol sich zuerst wie ein hydrophiles Kolloid verhält; die Zähigkeit des Sols steigt mit der Zeit, während das Leitvermögen abnimmt. Nach 6 Tagen ist die Zähigkeit auf das Dreifache ihres ursprünglichen Wertes gestiegen, der gleichfalls hoch ist. Nach 12 Tagen erstarrt das Sol zu einer festen durchsichtigen Gallerte, selbst ohne Zusatz von Elektrolyten. Soweit verhält sich das Sol von Cerihydroxyd als typisch hydrophiles Kolloid. Wenn nun die Gallerte in einem verschlossenen Gefäß zwei Monate aufbewahrt wird, so wird sie wieder beweglich und das elektrische Leitvermögen hat zugenommen, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt.

Temp. 25°.			
Datum	19. Febr. 27	21. Febr. 27	24. Febr. 27
Sp. Leitvermögen . . .	$3,455 \cdot 10^{-3}$	$3,345 \cdot 10^{-3}$	$3,306 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	0,01828	0,02510	0,06175
Temp. 25°.			
Datum	7. März 27	2. Juni 27	9. Juli 27
Sp. Leitvermögen . . .	Gallerte	beweglich	$1,563 \cdot 10^{-3}$
Zähigkeit	—	—	0,00961

In unserer früheren Mitteilung haben wir das Verhalten dieses Sols bis zur Bildung der Gallerte untersucht, während wir jetzt

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 63.

sein Verhalten nach der Gallertbildung studiert haben, so daß wir nunmehr die gesamten Änderungen eines in der Kälte hergestellten Cerihydroxydsols verfolgen können.

FERNAU und PAULI¹⁾ untersuchten nur den letzten Teil der Änderung, nämlich die Abnahme der Zähigkeit beim Altern. Demnach verhält sich das in der Kälte hergestellte Cerihydroxydsol sowohl wie ein hydrophobes als auch wie ein hydrophiles Kolloid. Bei einem heiß hergestellten Sol nimmt die Zähigkeit mit der Zeit ab und das Leitvermögen wächst. Das heiß oder kalt hergestellte Kieselsäuresol verhält sich zuerst als hydrophiles und später als hydrophobes Kolloid.

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir gezeigt, daß ein Sol von Vanadinpentoxyd bei Dialyse zu einer steifen Gallerte gerinnt, selbst wenn keine Elektrolyte vorhanden sind.

GESSNER³⁾ erhielt die folgenden Werte für die Zähigkeit und das elektrische Leitvermögen von Vanadinpentoxydsol beim Altern.

Konzentration des Sols = 1,093 g im Liter.

Zähigkeit, bezogen auf Wasser als Einheit.

Datum		Datum	
30. Nov. 22	1,045	4. Dez. 22	1,080
6. Dez. 22	1,085	8. Dez. 22	1,100
12. Dez. 22	1,095	18. Dez. 22	1,110
28. Dez. 22	1,132	17. Jan. 23	1,180
7. Febr. 23	1,210	17. April 23	1,300

Konz. des Sols = 1,020 g im Liter.

Datum	Sp. Leitvermögen
10. April 22	$6,300 \cdot 10^{-4}$
9. Mai 22	$5,140 \cdot 10^{-4}$
22. Juni 22	$4,765 \cdot 10^{-4}$
9. Okt. 22	$4,66 \cdot 10^{-4}$
16. Jan. 23	$4,19 \cdot 10^{-4}$

Nach diesen Ergebnissen ist es ziemlich sicher, daß ein Sol von Vanadinpentoxyd sich wie ein hydrophiles Kolloid verhält. Es würde von Interesse sein, die Wirkung des Alterns bei diesem Sol eine längere Zeit zu verfolgen, um festzustellen, ob die Zähigkeit ein Maximum erreicht und dann abnimmt, während das Leitvermögen über ein Minimum zunimmt. A. GUTBIER, J. HUBER und Z. KRIVOSS⁴⁾, haben gezeigt, daß die Zähigkeit von Tragant gewöhn-

¹⁾ *Kolloid-Zeitschr.* 20 (1917), 20; vgl. KRUYT, VAN DER MADE, *Rec. trav. chim.* (4) 42 (1923), 277.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 399.

³⁾ *Kolloidchem. Beihefte* 19 (1924), 283.

⁴⁾ *Kolloid-Zeitschr.* 8 (1916), 141.

lich beim Altern abnimmt. In einigen Fällen erhielten die genannten Autoren Ergebnisse, die zu zeigen schienen, daß die Zähigkeit eines Sols von Tragant zuerst mit der Zeit abnimmt, und dann wieder zunimmt, bis ein Maximum erreicht ist, worauf wieder Abnahme erfolgt. Demnach scheint es, als ob die Zähigkeit von Tragant beim Altern von der Art der Herstellung des Sols abhängt.

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ haben wir die Bildung anorganischer Gallerten untersucht. Wir wollen hier ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Gallerten der Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom angeben. Wenn verdünnte Lösungen von Ferrichlorid, Aluminiumnitrat oder Chromichlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Kristallen von Natriumacetat behandelt werden, und man die freigemachte Essigsäure zum Teil mit Ammoniumhydroxyd neutralisiert, dem Gemisch eine kleine Menge Ammoniumsulfat zusetzt und das Gefäß mit der Lösung etwa 16 Stunden stehen läßt, so erhält man feste Gallerten der entsprechenden Hydroxyde. Im Laufe der Zeit geben sie das absorbierte Wasser langsam ab.

Es ist wahrscheinlich, daß durch Zusatz von Natriumacetat zu verdünnten Lösungen eines Ferri-, Aluminium- oder Chromsalzes man die entsprechenden Metallhydroxyde im Kolloidzustand erhält, stabilisiert durch Adsorption der entsprechenden metallischen und Wasserstoff-Ionen. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat koaguliert das Sol langsam und nimmt Wasser auf, so daß eine Gallerte entsteht. In diesen Fällen ist die langsame Koagulation des Sols der Gallertbildung günstig. Es ist zu bemerken, daß die Bildung der Gallerten dieser Hydroxyde auch Platz greift in deutlich sauren Lösungen.

Wir konnten feste durchsichtige Gallerten von Manganarsenat fast augenblicklich erhalten durch Vermischen einer verdünnten Lösung von Mangansulfat mit Dikalium-Hydroarsenat. Stabile Gallerten von Zinkarsenat sind leicht in ähnlicher Weise herzustellen. Wenn eine feste, durchsichtige, verdünnte Gallerte von Manganarsenat durch heftiges Schütteln zerstört wird, so bildet sich die steife Gallerte nicht zurück. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Gallerten des Manganarsenats von denen der Hydroxyde von Aluminium und Eisen, wie sie von SCHALEK und SCEGVARY²⁾ erhalten worden sind. Diese Gallerten werden nämlich

¹⁾ l. c.

²⁾ *Kolloid-Zeitschr.* 32 (1923), 318; 33 (1923), 326.

nach der Verflüssigung wieder steif. Wir haben beobachtet, daß Manganarsenat, welches sich beim Erwärmen sehr verdünnter Lösungen von Dikalium-Hydroarsenat und Mangansulfat bildet, aus baumwollähnlichen Teilchen besteht. Es ist nun allgemein bekannt, daß die Bildung eines Netzwerkes ein wichtiger Schritt bei der Entstehung von Gallerten ist.

Im Jahre 1858 stellte NÄGELI die Theorie auf, daß Gallerten ihre charakteristischen Eigenschaften einem losen Netzwerk oder der Aggregation von ultramikroskopischen oder amikroskopischen Teilchen verdanken. Diese Ansicht wurde von ZSIGMONDY¹⁾ und BACHMANN²⁾ 1912 ausgearbeitet und dann gestützt von ANDERSON³⁾ durch Versuche mit Kieselsäuregallerten, von MEYER⁴⁾ durch Versuche mit Stärkegallerten, von BACHMANN und Mc BAIN⁵⁾ durch Versuche mit Seifengallerten. Die Natur des Netzwerkes wechselt bei verschiedenen Stoffen; in gewissen Fällen ist eine körnige Struktur vorhanden, und in anderen wurden Fibrillen und Fäden beobachtet, besonders in Seifengallerten. Fadenförmige Kristalle oder kristallinische Fäden mögen auch in einigen Fällen auftreten. Wir sind der Meinung, daß Manganarsenat, Zinkarsenat und vielleicht Vanadinpentoxyd und Cerhydroxyd zu der beschriebenen Klasse von Verbindungen gehören, und aus einem Netzwerk von Teilchen bestehen. Diese Gruppe von Gelatine, Stärke, Agar, Kieselsäure, Seifen, Manganarsenat, Zinkarsenat, Vanadinpentoxyd, Cerhydroxyd usw. bilden leicht sehr beständige feste Gallerten. Bei all diesen Stoffen scheinen sie aus einer Art Netzwerk zu bestehen. Es ist wahrscheinlich, daß in diesen Fällen, wenn einmal das Netzwerk zerstört ist, die Neubildung der stabilen Gallerte schwierig, wenn nicht unmöglich, ist.

Wenn andererseits eine Gallerte hergestellt ist durch langsame Koagulation eines Sols, wie bei den Hydroxyden von Eisen, Aluminium und Chrom, brauchen die Partikel kein Netzwerk zu bilden, weil das Sol wahrscheinlich gleichförmig durch die ganze Masse koaguliert und daher die Teilchen ausreichend Zeit haben, die benachbarten Wassermolekeln aufzunehmen. Wir sind der

¹⁾ *Kolloid-Zeitschr.* 11 (1912), 145.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 73 (1912), 125.

³⁾ *Z. phys. Chem.* 88 (1914), 191.

⁴⁾ *Kolloid-chem. Beihefte* 5 (1913), 1.

⁵⁾ *J. chem. Soc.* 117 (1920), 1506.

Meinung, daß die Stabilität dieser Gruppe von Gallerten geringer ist, als die der bereits beschriebenen ersten Gruppe, weil das adsorbierte Wasser, das aus den Teilchen beim Altern austritt, bei dieser Gruppe von Gallerten leichter erscheint und besser sichtbar ist, als bei der ersten aus Netzwerk bestehenden Gruppe, die das Wasser in das Netzwerk aufnimmt. Bei beiden Gruppen von Gallerten müssen die Teilchen eine ausgesprochene Affinität zum Wasser besitzen. Die von VON WEIMARN schließlich erhaltenen Gallerten bilden die am wenigsten stabile Gruppe. Die wirkliche Ursache des Erfolges von VON WEIMARN beruht auf der Tatsache, daß er die Stoffe in äußerst fein verteiltem Zustande in einem Medium erhielt, in dem sie praktisch unlöslich waren. Überdies sind die von VON WEIMARN erhaltenen Gallerten nur möglich, wenn der Niederschlag in großen Mengen auftritt, weil in diesem Falle große Mengen von Wasser durch die zahlreichen Teilchen mit großer Oberfläche adsorbiert werden. Nun besitzen aber diese Teilchen nur eine geringe chemische Affinität für Wasser und geben es daher beim Altern leicht ab, so daß die Stabilität der Gallerte zerstört wird.

Wir sind der Meinung, daß die Stabilität einer Gallerte im wesentlichen abhängt von der Zeit, nach welcher das adsorbierte Wasser abgegeben wird.

Zusammenfassung.

1. Die Versuche zeigen, daß die spezifische Leitfähigkeit der Sole von Thoriumhydroxyd (kalt oder heiß hergestellt), von Cerihydroxyd (heiß hergestellt), von Ferrihydroxyd (kalt hergestellt) und von Benzopurpurin mit der Zeit zunehmen. Die Zähigkeit dieser Sole vermindert sich aber mit der Zeit. Die Sole verhalten sich demnach als typisch hydrophobe Kolloide.

2. Das spezifische Leitvermögen von Cerihydroxydsol (kalt hergestellt) nahm mit der Zeit ab, ging durch ein Minimum und stieg dann wieder an. Die Zähigkeit wuchs, erreichte ein Maximum und nahm dann wieder ab.

3. Das spezifische Leitvermögen von ODEN's Schwefelsol nahm mit der Zeit ab, während die Zähigkeit anwuchs.

4. Zähigkeit und spezifisches Leitvermögen von Kieselsäuresol nahmen mit der Zeit zu.

5. Die Zähigkeit von Gelatine steigt mit der Zeit, erreicht ein Maximum und nimmt dann ab. Das spezifische Leitvermögen läßt nur sehr geringe zeitliche Änderungen erkennen.

6. Gallerten können roh eingeteilt werden in drei Gruppen: Die erste Gruppe wird gebildet aus Gelatine, Stärke, Agar, Kieselsäure, Seifen, Manganarsenat, Zinkarsenat, Vanadinpentoxyd, Cerhydroxyd usw. Bei dieser Gruppe bestehen die Teilchen aus einer Art Netzwerk. Sie bilden die stabilsten Gallerten, die sich sehr leicht bilden. Eine zweite Gruppe von Gallerten erhält man durch langsame Koagulation der Sole in ihrer ganzen Masse. Hierzu gehören möglicherweise die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom. Die Teilchen dieser Gruppe bestehen nicht aus einem Netzwerk. Die Stabilität dieser Gruppe ist geringer als die der ersten. Beide Gruppen von Stoffen müssen ausgesprochene Affinität für Wasser besitzen. Die dritte Gruppe wird gebildet von den VON WEIMARN'schen Gallerten, die die geringste Stabilität besitzen.

Allahabad, Allahabad University, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1927.

Zur Reduktion der Alkalicarbonate durch Kohle und die Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle.

Von G. TAMMANN und A. SWORYKIN.

Die Reduktionen von K_2CO_3 und Na_2CO_3 durch Kohle sind stark endotherme Reaktionen.

Aus den Angaben über die Herstellung von Kalium und Natrium ist zu erwarten, daß die Siedepunkte der Mischungen jener Carbonate mit Kohle bei etwa 1000° liegen.¹⁾

Erhitzt man die Carbonate mit einem Überschuß von Kohle in eisernen Röhren, so findet man auf den Erhitzungskurven Haltepunkte bei folgenden Temperaturen:

K_2CO_3 + Zuckerkohle	1050°,
K_2CO_3 + Graphit	1040°,
Na_2CO_3 + Graphit	1085°.

Bei diesen Temperaturen sind die Carbonate flüssig und benetzen die Kohle.

In Kohleröhren konnte die Reaktion nicht vorgenommen werden, da sie kurz vor oder während der Reaktion:



platzten.

K. FREDENHAGEN und G. CADENBACH²⁾ zeigten, daß Kohle und Graphit schon bei 50° in flüssigem Kalium quellen und zerrieseln. Hierbei bilden sich, nach den Partialdrucken des Kaliums zu urteilen, Verbindungen, welche auf 1 Mol K rund 4, 8 und 16 Mol C enthalten. Aber der Partialdruck des Kaliums dieser Verbindungen ist auch bei Temperaturen von $350-450^\circ$ recht erheblich, so daß sie bei 1050° unter einem Kaliumdruck von $\frac{2}{5}$ Atm. schwerlich sich bilden können. Die starke Einwirkung von K- und Na-Dampf auf Kohle bei 1000° läßt sich also kaum auf die Bildung von Verbindungen zurückführen. Daß aber eine solche Einwirkung auch bei höheren Temperaturen stattfindet, welche beim Erhitzen von

¹⁾ M. BODENSTEIN, *Z. Elektrochem.* 23 (1917), 106.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 249.

Kaliumsalzen in Kohleröhren im hiesigen Laboratorium¹⁾ schon lange bekannt ist, sollten folgende Versuche zeigen.

Führt man Kohlestäbchen, gepreßt aus Retortenkohle, in den Dampf über K oder Na, die auf folgende Temperaturen erhitzt waren, so verkürzten sich diese Stäbe in 1,5 Minuten um die angegebenen Längen, indem die 6 cm über dem verdampfenden Metall befindlichen Stäbchenenden zerrieselten und sich hierbei nicht selten zuspitzten.

Verkürzung der Kohlestäbchen.

Temperatur	im Kaliumdampf	im Natriumdampf
400—500°	0,5 cm	keine Verkürzung
520—575°	1,2 cm	sehr geringe
575—675°	1,9 cm	0,2 cm
675—740°	2,5 cm	—
740—825°	3,0 cm	0,6 cm
840—915°	—	1,0 cm

Ob die Einwirkung des Natriumdampfes auf Kohlestäbchen schwächer ist als die des Kaliumdampfes, mag dahingestellt bleiben. Bei derselben Temperatur ist die Konzentration des Kaliums im Dampf größer als die des Natriums, und da die Dampfdruckkurven beider Metalle nicht bekannt sind, so kann auch ihre Einwirkung bei gleichen Dampfdrücken nicht verglichen werden. Das sich auf den Oberflächen der verdampfenden Metalle ansammelnde Kohlepulver entzündete sich bei der Berührung mit der Luft, zuweilen unter recht heftiger Verpuffung, worüber sich auch in der älteren Literatur über die Herstellung des K und Na Hinweise finden.

Die starke Einwirkung von K- und Na-Dampf auf Kohle bei höheren Temperaturen ist wohl auf die Bildung einer festen Lösung der Alkalimetalle in der Kohle zurückzuführen.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde ein großer Unterschied in der Einwirkung von K- und Na-Dampf auf Porzellan bemerkt. Es stellte sich heraus, daß beim Erhitzen von Li, Na und K in Porzellanröhren die vollständige Zerstörung des Bodens der Röhren von 2 mm Dicke bei folgenden Temperaturen und nach folgenden Zeiten eintrat:

¹⁾ WALLACE, *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 19.

Li	Na	K
bei 465° nach 7,5 Min.	740° 24 Min.	bei 740° nach 40 Min. Dicke der veränderten Schicht 0,03 mm

Kalium wirkt also bei derselben Temperatur sehr viel langsamer auf Porzellan als Natrium und am schnellsten wirkt Lithium. Bei der Einwirkung von Natriumdampf dringt dieser schnell in das Porzellan ein, unter Bildung einer dunklen Schicht, die sich vom unveränderten Porzellan scharf abhebt. Die Einwirkung von Natriumdampf auf Porzellan beginnt bei 570°, auf SiO₂-Glas bei etwas höherer Temperatur.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1927.

Über Filtrationserscheinungen.

Von A. SIMON und W. NETH.

Mit 18 Figuren im Text.

Vorbemerkungen.

Entsprechend der Bedeutung eines der wichtigsten chemischen Trennungsverfahrens, der Filtration, sind gerade in den letzten Jahren große Anstrengungen zu ihrer Verbesserung gemacht und auch erhebliche Fortschritte erzielt worden.

Die analytische Chemie ist um die wichtigen Hilfsmittel der porösen Fritten aus Glas, Porzellan und Quarz bereichert worden, während man für die Industrie für Filtration im großen weit verbesserte Filtersteine und Platten herausgebracht hat. Seit dem Bekanntwerden dieser Hilfsmittel hat es nicht an Arbeiten gefehlt, die die Brauchbarkeit der neuen Materialien prüften und sicherstellten. Während in diesen Arbeiten meist die Materialprüfung und dessen Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien bei quantitativen Analysen im Vordergrund der Untersuchungen stand, wurde der Filtrationsvorgang an sich nicht näher untersucht, sondern nur vereinzelt beobachtete Phänomene und Schwierigkeiten bei der Filtration mitgeteilt. Wir hielten es deshalb für wichtig, den eigentlichen Filtrationsvorgang und die Faktoren, die ihn beeinflussen, näher zu untersuchen, und vor allem sämtliche Filterarten wie Porzellanfritten, Staatliche Porzellan-Manufaktur und Haldenwanger, Glasfritten, Quarzfritten, Membran- und Papierfilter, vergleichend hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeit und ihrer Bestverwertung zu untersuchen.

Beschreibung des Untersuchungsmaterials.

Für unsere Untersuchungen lagen sämtliche in den letzten Jahren in Deutschland erschienenen Arten von Filtertiegeln aus Porzellan, Glas, Quarz und Platin sowie Membranfilter vor.¹⁾

¹⁾ Der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin und den Jenaer Glaswerken Schott und Genossen möchten wir auch an dieser Stelle unsern herzlichen Dank für die Überlassung ihrer Fabrikate aussprechen.

A. Fabrikate der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin.

1. Porzellanfiltertiegel für kristalline Niederschläge¹⁾ mit beiderseitig glasierten Wänden:

- a) Tiegel mit Bezeichnung „A“ mit eingesetzter, poröser Bodenplatte.
- b) „ „ „ „B“ „ aufgesetzter, „ „
- c) „ „ „ „C“ „ 4 mm hoher, „ „

2. Porzellan-Ultrafiltertiegel nach BECHHOLD-KÖNIG²⁾, ohne Bezeichnung, ganz aus poröser Masse (äußere Wand von oben ab bis zu $\frac{3}{4}$ glasiert).

3. Porzellanfiltertiegel für amorphe und schleimige Niederschläge, nach Art der Ultra-Filtertiegel³⁾:

Tiegel mit Bezeichnung „D“ ganz wie Ultra-Filtertiegel, jedoch sehr dünnwandig.

Die Tiegelsorten „A“ bis „D“ sind auch mit Zahlen versehen, wobei „1“ die kleinere Porengröße (etwa 60) und „2“ die größere Porengröße (etwa 75 μ) bedeutet.

Im nachfolgenden bedeutet die Angabe

„Größe 0“,	daß der Durchmesser des unteren filtrier. Randes	16 mm
„ „ 1“,	„ „ „ „ „ „ „ „	23 mm
„ „ 2“,	„ „ „ „ „ „ „ „	25 mm

betragen hat.

Zum Glühen vor dem Gebläse werden zu den Tiegeln Untersatzschälchen mitgeliefert.

B. Fabrikate von Schott und Gen., Jena.⁴⁾

1. Glasfiltertiegel „C“, aus Jenaer Geräteglas, mit poröser Bodenplatte aus gesintertem Glas, welche zwischen Glaswand und kreisrundem Glasfuß eingeschmolzen ist.

2. Glasfiltertiegel „S“ aus Supraxglas, wie Glasfiltertiegel „G“. Die Glasfiltertiegel sind mit Zahlen z. B. 2—3, 6—7, 7 versehen, wobei „7“ die kleinste Porengröße bedeutet. Durchmesser der Filterplatten: 30 mm.

3. Quarzfiltertiegel⁵⁾:

aus Bergkristall — durchsichtig.

aus Quarzglas — opak.

¹⁾ D. R. P. 403 405.

²⁾ D. R. P. 409 192.

³⁾ D. R. P. 433 376.

⁴⁾ HÜTTIG, *Z. angew. Chem.* 37 (1924), 48.

⁵⁾ HÜTTIG und KÜKENTHAL, *Chem.-Ztg.* 49 (1925), 716.

Form der Glasfiltertiegel, jedoch kleiner, Durchmesser der Filterplatte: 15 mm.

C. Porzellanfiltertiegel der Porzellan-Manufaktur Haldenwanger, Spandau¹⁾

sind einheitlich aus poröser Porzellanmasse, nur Außenwand glasiert. Die Bezeichnungen „D“, „M“, „HB“ bedeuten Porengrößen D = dicht, M = mittel, HB = porös.

D. Platin-Filtertiegel nach Neubauer²⁾, Fabrikat Heraeus, ganz aus Platin mit porösem Boden.

E. Membranfilter³⁾ von E. Kratz, Göttingen und zwar nur solche für analytische Zwecke, Durchm. 9 u. 15 cm.

1. Über Filtrationserscheinungen.

a) Die Untersuchungsmethodik.

Von den angewandten Arbeitsmethoden bedarf die Feststellung der Filtrationsgeschwindigkeit eines kurzen Eingehens. Als wichtiges

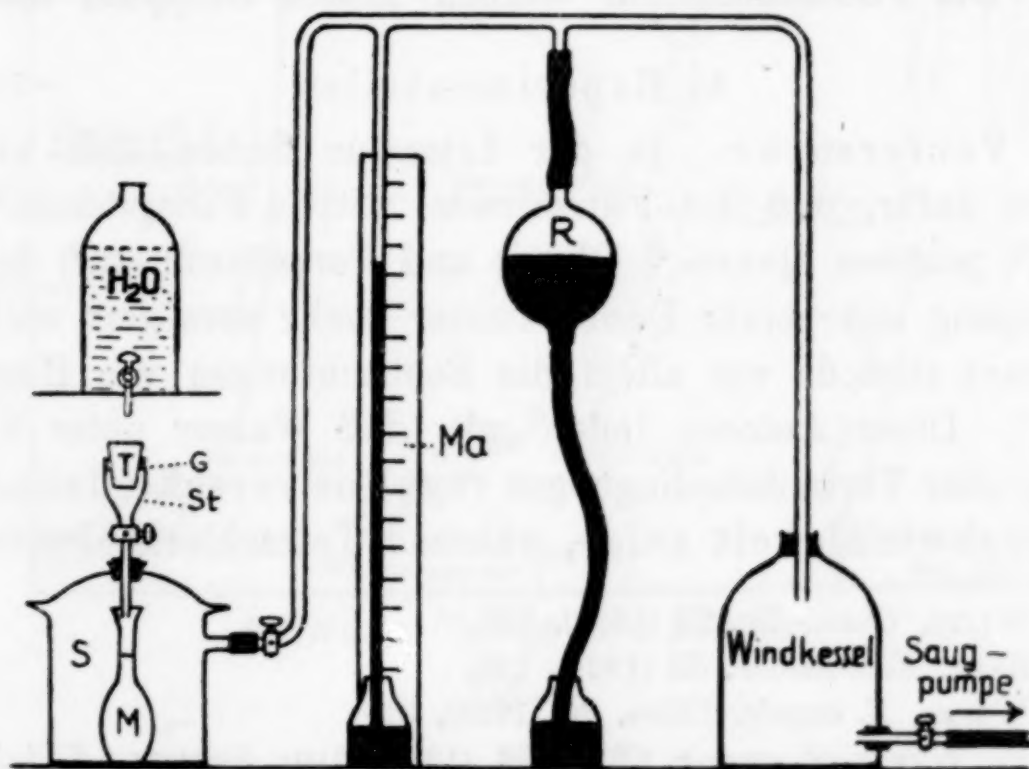


Fig. 1.

Hilfsmittel diene hierbei die in Fig. 1 dargestellte Apparatur, welche die Forderung, die zu vergleichenden Filtrationen unter möglichst

¹⁾ D. R. G. M. 938017 R. *Chem.-Ztg.* 50 (1926), 305.

²⁾ NEUBAUER. *Z. anal. Chem.* 39 (1900), 485.

³⁾ ZSIGMONDY, WILKE-DÖRFURT und GALECKI, *Ber.* 45 (1912), 579; ZSIGMONDY, *Z. angew. Chem.* 26 (1913), 447; ZSIGMONDY und BACHMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 103 (1918), 119; BRUCKNER und OVERBECK, *Koll.-Ztschr.* 36. ZSIGMONDY-Festschrift (1925), 192. — Eine weitere Zusammenstellung der Literatur findet sich bei SCHREBER in der *Z. f. chemische Apparatur* 13 (1926), 13, l. c.

reproduzierbaren gleichen Bedingungen vorzunehmen, weitgehend erfüllte.

Sie besteht im wesentlichen aus einer WITTE'schen¹⁾ Saugflasche *S*, in Verbindung mit einem von RATH²⁾ angegebenen Manostaten. In der Saugflasche *S*³⁾ ist mittels Gummistopfen der mit Hahn versehene Vorstoß *St* luftdicht eingesetzt, der in üblicher Weise den Filtriertiegel *T* trägt. *M* ist ein als Sammelgefäß dienender Meßkolben. Der Monostat ist bei RATH näher erläutert, so daß auf seine Beschreibung hier verzichtet werden kann. Er gestattet, den Druck auch während der Filtration konstant zu halten. Der Hahn bei *St* hatte den Zweck, in der ganzen Apparatur schon vor Beginn der Filtration den bestimmten Saugdruck einstellen zu können. Um die Flüssigkeitssäule in *T* stets gleich hoch zu halten, ließ man aus einer MARIOTTE'schen Flasche das Filtriergut im Maße des abfließenden Filtrats zutropfen.

Der bei allen Versuchen verwendete Unterdruck betrug stets 60 mm Hg-Säule und die filtrierte Menge Flüssigkeit 250 cm³ bei 20° C. Die Filtrationszeiten wurden mittels Stoppuhr festgestellt.

b) Experimentelles.

1. Vorversuche. In der Literatur finden sich wiederholt Hinweise dafür, daß bei Filtrationen mittels Filtersteinen⁴⁾, Membranen,⁵⁾ porösen Quarz-,⁶⁾ Glas-⁷⁾ und Porzellanfiltern⁸⁾ der Filtrationsvorgang mit seiner Dauer immer mehr verzögert wird. Sehr interessant sind da vor allem die Beobachtungen von HÜTTIG und NETTE.⁷⁾ Diese Autoren teilen mit, daß Wasser unter Konstanthaltung aller Versuchsbedingungen regellos verschiedene Durchlaufgeschwindigkeit zeigt, während Tetrachlorkohlenstoff unter

¹⁾ WITTE, *Chem.-Ztg.* 23 (1899), 357.

²⁾ RATH, *Koll.-Ztschr.* 33 (1924), 109.

³⁾ WENSE, *Z. angew. Chem.* 36 (1923), 310.

⁴⁾ W. WENSE, *Z. angew. Chem.* 36 (1923), 310; SCHAUM, *Koll.-Ztschr.* 34 (1924), 1.

⁵⁾ G. u. W. JANDER, *Z. anal. Chem.* 63 (1923), 273; *Zentralbl.* 1924, II, 725; J. DUCLAUX, *Zentralbl.* 1924, I, 1844.

⁶⁾ BECHHOLD und SZIDON, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 259; BECHHOLD und GUTLOHN, *Z. angew. Chem.* 37 (1924), 494.

⁷⁾ HÜTTIG, *Z. angew. Chem.* 37 (1924), 48 und KÜKENTHAL, *Chem.-Ztg.* 49 (1925), 716.

⁸⁾ PRAUSNITZ, *Koll.-Ztschr.* 29 (1921), 224, 294; HÜTTIG, l. c. und NETTE, *Z. anal. Chem.* 65 (1925), 385; HÜTTIG und SCHMITZ, *Z. anal. Chem.* 64 (1924), 223; BECHHOLD und GUTLOHN, l. c.; ZAKARIAS, *Koll.-Ztschr.* 37 (1925), 50.

gleichen Bedingungen konstante Filtrationsgeschwindigkeit aufweisen soll und deshalb als Normalflüssigkeit empfohlen wird.

Da die beschriebenen Unregelmäßigkeiten, sowohl an Porzellanfritten, Glasfritten und Membranen beobachtet wurden, so genügte es bei Vorversuchen an einem dieser Filtergeräte diese Erscheinungen zu studieren. Wir wählten hierzu fünf verschiedene Berliner Por-

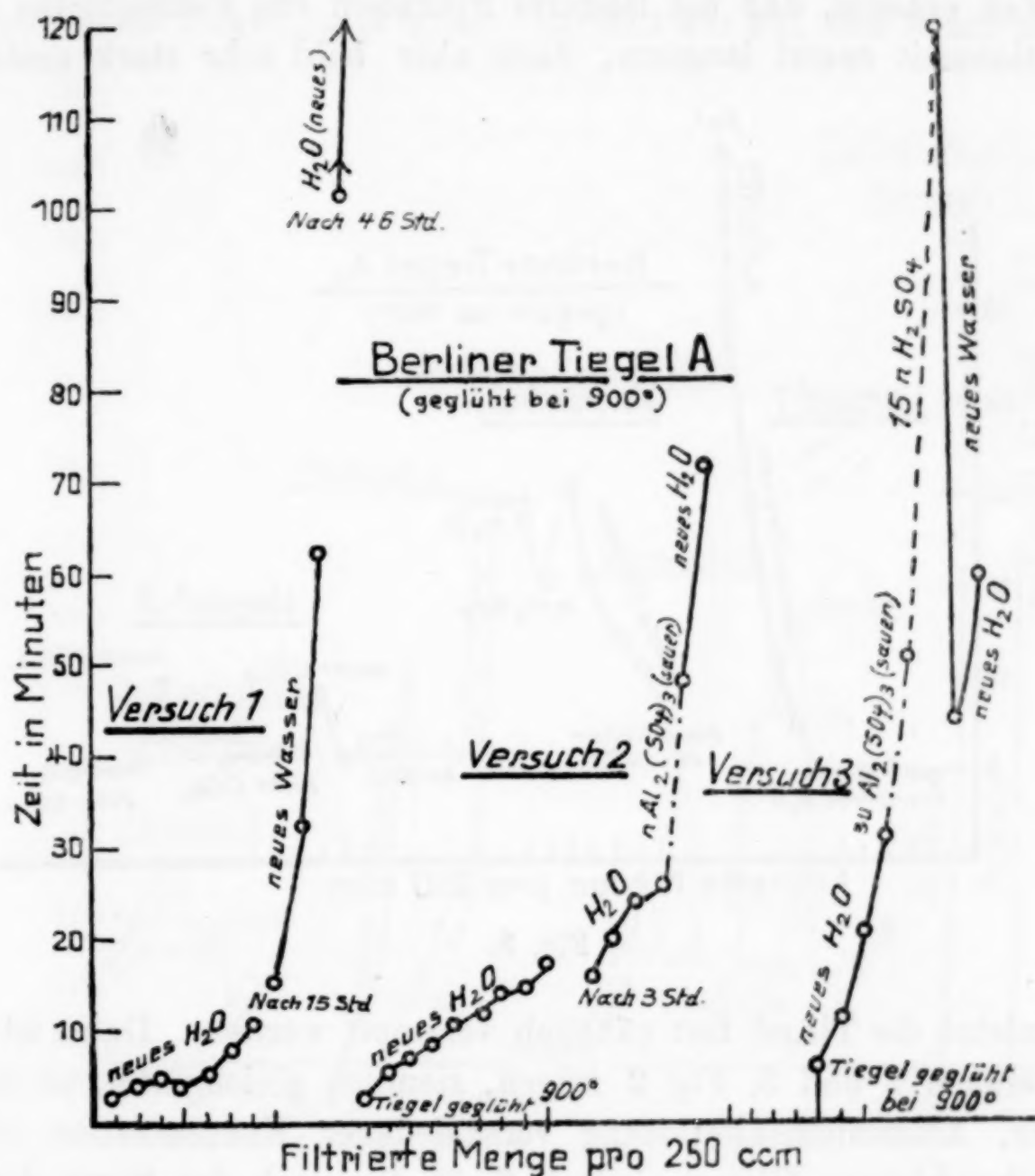


Fig. 2.

zellanfirtiegel. Als Filtrierflüssigkeiten dienten Wasser, kristalloide und kolloide Lösungen.¹⁾ Da es darauf ankam, zuerst den Einfluß großer Filtrationsmengen auf die Filtrationsgeschwindigkeit kennen zu lernen, wurden wiederholt je 250 cm³ destilliertes Wasser bzw. kristalloide oder kolloide Lösung durch vor jeder Versuchsreihe bei gleicher Temperatur getrocknete Tiegel gegeben. Da es ferner

¹⁾ Über die Filtration von Suspensionen wird an anderer Stelle berichtet werden.

wichtig war, festzustellen, ob das Glühen nach einer Reihe von Filtrationen die vorher beobachtete Anfangsfiltration verändern und irgendwelche Gesetzmäßigkeit erkennen lassen würde, wurden die Tiegel nach einer Reihe von Filtrationen bei 900°C geglüht und dann erneut Lösungen filtriert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Fig. 2 graphisch ausgewertet.¹⁾

Man erkennt, daß bei längerer Filtration von Flüssigkeiten die Filtrationszeit zuerst langsam, dann aber bald sehr stark ansteigt

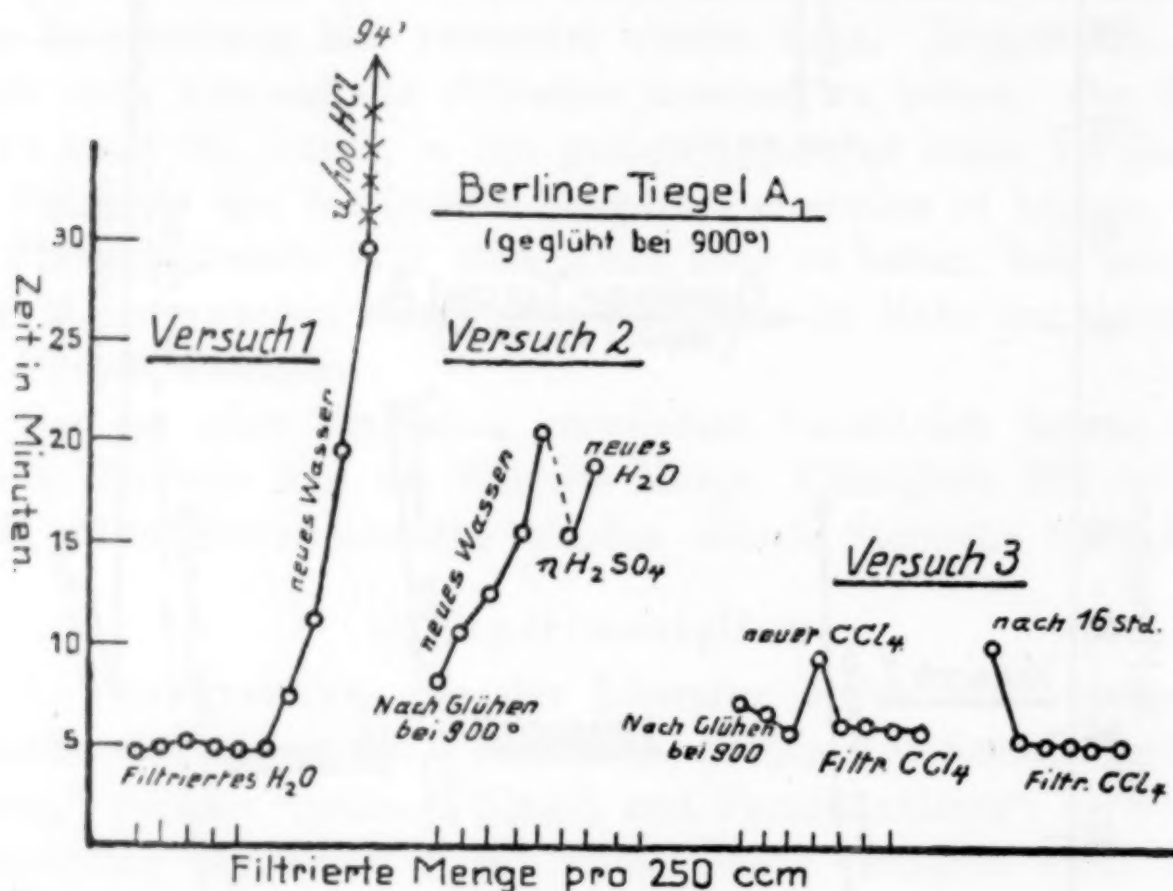


Fig. 3.

und zuletzt die Tiegel fast gänzlich verstopft werden. Dabei ist es, wie Versuch 2 und 3, Fig. 2 zeigen, ziemlich gleichgültig, ob man Wasser, Aluminiumsulfatlösung verschiedener Konzentration oder 15n-Schwefelsäure filtriert; jedoch fließt das nach der Säure durch den Tiegel gegebene Wasser wesentlich rascher durch (s. Versuch 3). Nach dem Glühen (Trocknen) ergeben sich, wie schon BECHHOLD und SZIDON²⁾ festgestellt haben, „abweichende Durchlaufgeschwindigkeiten ohne erkennbare Regelmäßigkeit“. In Abweichung von den Ergebnissen von HÜTTIG und NETTE erhielten wir dieselben Unregelmäßigkeiten als wir die Filtration mit Tetrachlorkohlenstoff durch-

¹⁾ Die Tabellen sind hier wie im folgenden aus Raumesparnis weggelassen.

²⁾ BECHHOLD und SZIDON, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 259—71.

fährten.¹⁾ Vor allem tritt auch hier das beim Wasser usw. beobachtete langsame Ansteigen der Filtrationszeit bei wiederholter Filtration in Erscheinung (Fig. 3, Versuch 3).

Wie die folgende Fig. 3 zeigt, ändern sich die Verhältnisse bei Verwendung des Tiegels A_1 nur unbedeutend.

Das gleiche Bild²⁾ ergeben im großen und ganzen die Filtrationen durch Tiegel B_2 (Fig. 4). Es fällt nur auf, daß Säure manch-

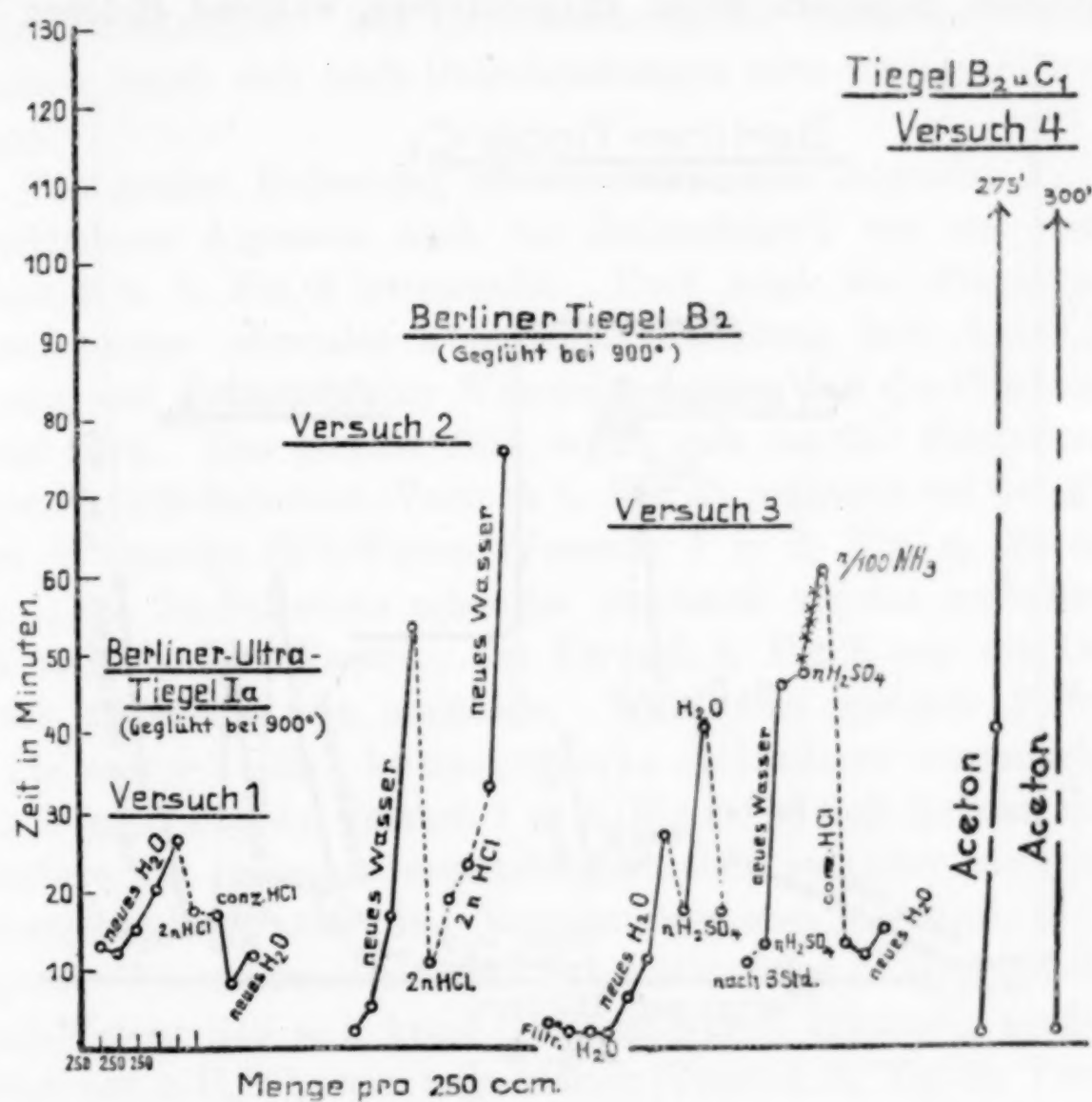


Fig. 4.

mal, konzentrierte Salzsäure stets die Filtrationszeit herabsetzt, und das nun nachfolgende Wasser noch schneller durchfließt. Die nächste Wasserfiltration hat dann wieder steigende Filtrationsdauer. Gleiche Verhältnisse wurden bei den Filtrationen durch Tiegel C_1 (Fig. 5) und durch Ultrafiltiertiegel (Fig. 4) festgestellt.²⁾

Auf die Erklärung der Wirkung filtrierte und neuen Wassers

¹⁾ Die ausführlicheren Daten und Figuren finden sich in der Dissertation von W. NETH, Stuttgart 1927.

²⁾ Die Tabellen, sowie eine Reihe weiterer Figuren sind hier aus Raumersparnis weggelassen.

und filtrierten Tetrachlorkohlenstoffs wird später noch näher eingegangen.

Da hier nicht näher beschriebene Versuche mit Ammoniak bei Jenaer Glasfiltertiegeln sehr bald zur völligen Verstopfung der Fritte führten, andererseits Säure bzw. Wasser nach der Säure die Filtrationsgeschwindigkeit erhöhten, lag der Gedanke nahe, die verstopfende Wirkung den OH-Ionen¹⁾ oder überhaupt von der Fritte absorbierten negativen Ionen zuzuschreiben, während H-Ionen bzw.

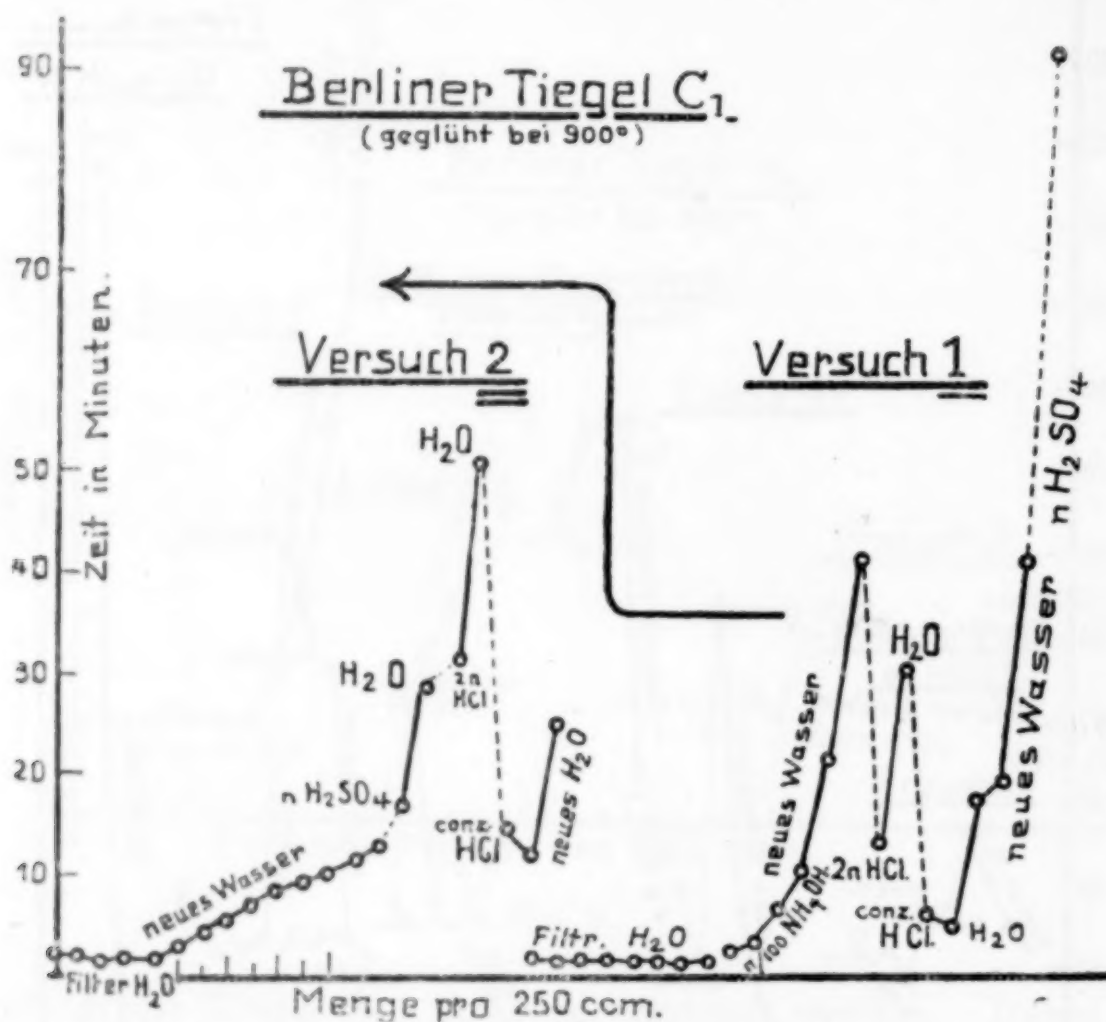


Fig. 5.

positive Ionen mit Entfernung der negativen Ionen eine größere Durchlässigkeit der Fritte bedingen würden. Da Tetrachlorkohlenstoff als Nichtelektrolyt hier kein so klares Bild ergab, wurde noch Aceton mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Wie Versuch 4, Fig. 4 aber zeigt, ist die Filtrationsverlangsamung bei Aceton bei der zweiten Filtration bereits unverhältnismäßig groß, so daß kaum Ionen²⁾ allein als Hauptfaktor für diese Erscheinungen in

¹⁾ PRAUSNITZ, *Koll.-Ztschr.* 29 (1921), 293; FUJITA und MICHAELIS, *Biochem. Ztschr.* 158 (1925), 11 und 28; 159 (1925), 370; 161 (1925), 47; 162 (1925), 245 und 258; 164 (1925), 23; 170 (1926), 18.

²⁾ Hierauf wird später noch näher eingegangen.

Frage kommen. Außerdem zeigt nach Versuch 2, Fig. 4, auch 2n-Salzsäure ein weiteres Anwachsen der Filtrationszeit.

Wie oben beim Glühen, so ergab sich auch beim Trocknen durch Stehen an der Luft, wenn man die einzelnen Versuche unterbrach, bei der späteren Filtrationsfortsetzung mit Wasser, bei kurzer Unterbrechung von 3 Stunden (Fig. 2, Versuch 2, Fig. 3, Versuch 3) kleinere Durchlaufzeit als vor der Unterbrechung; bei Unterbrechung von mehr als 15 Stunden (Fig. 2, Versuch 1) weiter erhöhte Durchlaufzeit. Bei Unterbrechung der Tetrachlorkohlenstofffiltration ergab sich nach Unterbrechungen stets erhöhte Filtrationsdauer.

Von großer Bedeutung ist bei aufeinander folgender Filtration verschiedener Agenzien auch die Reihenfolge¹⁾, wie aus den Versuchen 2 u. 3, Fig. 2 hervorgeht. Dort zeigt die Filtration von schwefelsaurer normaler Aluminiumsulfatlösung bzw. 3n-Al₂(SO₄)₃-Lösung und anschließender Wasserdurchgabe, daß die Filtrationszeit weiter stieg. Das gleiche Bild ergab sich bei der Filtrationsfolge Wasser-n/100-Salzsäure (Versuch 1, Fig. 3), während bei der Reihenfolge Wasser-2n-HCl-Wasser (Versuch 1 u. 2, Fig. 4, Versuch 1, Fig. 5) die 2n-Salzsäure schneller durchfloß als das vorhergehende und nachfolgende Wasser. Bei Versuch 2, Fig. 5 war die Tendenz jedoch allgemein eine steigende. Wurde bei gleicher Anordnung an Stelle von 2n-HCl konzentrierte Salzsäure verwendet, Versuch 1 u. 3, Fig. 4; Versuch 1 u. 2, Fig. 5, so floß die konzentrierte Salzsäure mit strenger Gesetzmäßigkeit stets schneller durch als das vorhergehende Wasser und beschleunigte ebenfalls noch die nachfolgende Wasserfiltration. Bei der Reihenfolge Wasser-n-Schwefelsäure-Wasser ließ sich keine Gesetzmäßigkeit erkennen, sondern die Dauer von n-H₂SO₄ war teils kleiner (Versuch 2, Fig. 3; Versuch 3, Fig. 4, 1. Teil) teils größer (Versuch 3, Fig. 4, 2. Teil; Versuch 1 u. 2, Fig. 5) als die der vorhergehenden Wasserfiltration und beeinflusste die steigende Tendenz der nachfolgenden Wasserfiltration nicht bzw. nur sehr wenig (Versuch 2, Fig. 3, Versuch 3, Fig. 4). Hingegen wurde bei der Filtrationsanordnung: Wasser-15n-H₂SO₄-Wasser (Versuch 3, Fig. 2) beobachtet, daß 15n-Schwefelsäure länger filtrierte als das vorhergehende Wasser, jedoch die nachfolgende Wasserfiltration beschleunigte.

Wie Versuch 3, Fig. 4 u. Versuch 1, Fig. 5 zeigen, blieb bei der Reihenfolge Wasser-Ammoniak-Wasser die steigende Tendenz

¹⁾ BECHHOLD und SZIDON, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 259.

der Durchlaufzeit bestehen. Zusammenfassend läßt sich aus den Vorversuchen feststellen, daß die Filtrationsgeschwindigkeit zumeist mit der Dauer abnimmt, daß diese Verzögerung aber ebensowenig als unbedingt regelmäßig bezeichnet werden kann, wie die von HÜTTIG u. NETTE¹⁾ beschriebene konstante Filtrationsdauer von Tetrachlorkohlenstoff, und daß bezüglich der gegenseitigen Beeinflussung der Reagenzien, Säuren bestimmter Konzentration (konzentrierte HCl, 15n-H₂SO₄) die Filtrationsdauer von Wasser eine Zeitlang herabzusetzen scheinen.

2. Hauptversuche zur Erkennung des Filtrationseffekts.

Da sich bei einigen hier nicht näher beschriebenen Versuchen gezeigt hatte, daß die Filtrationszeit bei weitgehend infolge wiederholter Filtration verstopften Tiegeln durch Glühen der Tiegel bei 900° C stärker herabgesetzt wurde, als beim einfachen Trocknen, vermutete man, daß vielleicht Verunreinigungen im destillierten Wasser wie Schwebestoffe²⁾, geringe Mengen Fett (beim Durchfließen der Hähne an der MARIOTTE'schen Flasche) die Verstopfung mit herbeigeführt hätten. Es wurden deshalb die obigen Versuche mit vorfiltriertem Wasser zur Klärung dieser Frage wiederholt. Dabei erhielt man nun das überraschende Ergebnis, daß vorfiltriertes Wasser auch bei wiederholter Filtration den sonst beobachteten Anstieg der Filtrationszeit nicht zeigte. Wurde das Wasser jedoch nach der Filtration aufgekocht oder blieb es (auch in völlig geschlossenen Gefäßen, so daß nicht neue Verunreinigungen aufgenommen werden konnten) einige Zeit (20 bis 30 Stunden) stehen, so war kein Unterschied mehr zwischen diesem und neuem Wasser hinsichtlich der Filtrationswirkung zu erkennen. Wenn damit einerseits bewiesen war, daß Verunreinigungen des Wassers für die Verstopfung nicht maßgebend sein konnten³⁾, so ergab dieser Befund andererseits aber auch ganz neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Vorversuche. Durch Zurückgießen filtrierten Wassers in die MARIOTTE'sche Flasche, aus welcher die Tiegel zur Filtration gespeist wurden, hatte man die Filtrationszeit eines Gemisches von neuem mit bereits filtriertem Wasser gemessen.

¹⁾ HÜTTIG und NETTE, l. c.

²⁾ R. ZSIGMONDY, *Z. f. Hygiene u. Infektionskrankh.* 102, S. 97.

³⁾ Da vorfiltriertes Wasser, wie weiter unten gezeigt wird, ebenfalls verstopfte Fritten wieder durchlässig machen kann, kommen Schwebestoffe, wie sie ZSIGMONDY beschreibt, hier nicht in Frage.

Und nun wurden auch die Befunde von HÜTTIG u. NETTE¹⁾ klar. Es war anzunehmen, daß diese Forscher zwar immer neues Wasser verwandten, den Tetrachlorkohlenstoff aber, da ihnen nur eine beschränkte²⁾ Menge zur Verfügung stand, wiederholt filtrierten und lediglich unter diesen zufälligen Bedingungen zu dem Ergebnis gelangten, Tetrachlorkohlenstoff filtriere unter sonst gleichen Bedingungen mit konstanter Geschwindigkeit. Auch bei unseren Versuchen, z. B. Versuch 3, Fig. 3 hatte nur 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff zur Verfügung gestanden, so daß wir ihn teilweise wiederholt filtriert hatten. Sein ziemlich regelloses Verhalten bei unseren Versuchen war also wohl so zu erklären, daß wir manchmal filtrierten, dann wieder neuen (zu Anfang und nach größeren Pausen zwischen den Einzelfiltrationen) und manchmal Gemische von filtriertem und neuem Tetrachlorkohlenstoff bezüglich der Filtrationszeit gemessen hatten.³⁾ So ergab denn auch eine Wiederholung der Versuche mit vorfiltriertem Tetrachlorkohlenstoff Konstanz der Filtrationsgeschwindigkeit. Betrachtet man nun die vorstehenden Fig. 3, 4, 5 mit dieser neuen Erkenntnis, so sieht man, daß auch Wasser (z. B. Versuch 1, Fig. 3; Versuch 3, Fig. 4; Versuch 1 u. 2, Fig. 5) die Konstanz aufweist. Bei Verwendung immer neuen Wassers schlägt aber die Konstanz wieder in die vorher beschriebene, dauernde Verzögerung um. Bei den weiteren Untersuchungen war deshalb dieser Gesichtspunkt zu berücksichtigen, und es wurde deshalb in Zukunft stets zwischen neuem und filtriertem Agens unterschieden.

c) Der Einfluß der Kapillarluft und Benetzung auf die Filtration bei neuem und filtriertem Wasser.

Wenn zwar einzelne Phänomene bei der Filtration beobachtet und beschrieben waren, so ist jedoch über die Faktoren, die diese Erscheinungen bedingen, in der Literatur bei Filtrationen bei Verwendung von Unterdruck so gut wie nichts bekannt. BECHHOLD und SZIDON⁴⁾ beobachteten jedoch bei Filtration unter hydrostatischem Druck einen Einfluß der Luft in den Capillaren (Capillarluft) auf die Filtrationsgeschwindigkeit, der von L. ZAKARIAS⁵⁾ später näher untersucht wurde.

¹⁾ HÜTTIG und NETTE, l. c.

²⁾ Durch persönliche Aussprache mit Herrn HÜTTIG bestätigt.

³⁾ Wir haben hier eine ganze Reihe diese Befunde bestätigende Versuche aus Raumersparnis weggelassen.

⁴⁾ BECHHOLD und SZIDON, l. c.

⁵⁾ L. ZAKARIAS, l. c.

Seine Filtrationsversuche mit Wasser durch anfänglich trockne Filterplatten lediglich unter hydrostatischem Druck ergaben, daß die Filtrationsgeschwindigkeit zuerst anstieg, dann während mehrerer Filtrationen konstant blieb, um schließlich wieder abzufallen und „etwa in der anfänglichen Geschwindigkeit konstant zu werden“. Filtrierte er nach (Entfernen der Luft aus den Poren der Filterplatte durch Evakuieren und) Füllen der Poren im Vakuum mit ausgekochtem Wasser, so war die Filtrationsgeschwindigkeit sofort mehr als doppelt so groß und blieb konstant. Da orientierende eigene Experimente abweichende Ergebnisse zeitigten, wurden die Versuche von ZAKARIAS einer systematischen Nachprüfung an Jenaer Glas- und Berliner Porzellanfiltertiegeln unterzogen und vor allem die Filtration mit größerer Menge Gesamtfiltrat über einen längeren Zeitraum verfolgt. ZAKARIAS hatte aus seinen Versuchen geschlossen, daß die Filterporen zunächst durch die Capillarluft verstopft wären, wobei letztere im Laufe der Filtration vom Wasser gelöst und verdrängt würde. Nach Ersatz der Luft in den Poren durch Wasser würde dann ihre hemmende Wirkung wegfallen und die maximale Filtrationsgeschwindigkeit erreicht werden, bis nach einiger Zeit unter „besonderen Umständen“ die vom Wasser absorbierte Luft in den Capillaren wieder ausgeschieden wird, wodurch die Filtrationsgeschwindigkeit wieder abfällt. Wenn mit dieser Vorstellung der anfängliche Anstieg und der dann folgende horizontale Teil seiner Kurven befriedigend erklärt wird, war unseres Erachtens doch nicht recht einzusehen, warum das Wasser zuerst die Luft in den Capillaren verdrängen und später ohne erkennbare Gründe diese Luft wieder ausscheiden und so die Capillaren wieder verstopfen sollte. Aber selbst wenn diese Vorstellung richtig wäre, so dürfte die Filtrationsgeschwindigkeit niemals unter ihren Anfangswert sinken. Das Wasser kann später unmöglich mehr Luft in den Capillaren wieder ausscheiden als anfänglich bei der trocknen Fritte bei völliger Füllung der Capillaren mit Luft vorhanden war. So widerlegen denn auch schon seine eigenen Schaubilder diese Auffassung, denn aus ihnen geht hervor, daß nach einiger Zeit die Filtrationsgeschwindigkeit unter ihren Anfangswert absinkt. Es besteht also kein Zweifel, daß die später wieder auftretende Filtrationsverlangsamung auf andere Faktoren zurückzuführen ist. Daß die Luft auch im Anfang nicht allein die verstopfende Wirkung bedingt, scheint ebenfalls schon nach seinen eigenen Versuchen bewiesen; denn bei seinen Vakuumfiltrationen nach Füllen der Poren mit

Wasser erhält er von vornherein eine doppelt so große Menge Filtrat (in derselben Zeit) wie vorher bei den an freier Atmosphäre ausgeführten Versuchen im Maximum der Filtrationsgeschwindigkeit. Seine Annahme, daß bei der ersten Versuchsreihe das Wasser die Luft nur unvollständig verdrängte, scheint weniger wahrscheinlich als Hemmungen, die sich der vordringenden Flüssigkeit an unbenetzten Capillarwandungen entgegenstellen, mitverantwortlich zu machen, besonders hinsichtlich der ZSIGMONDY'schen Arbeiten¹⁾ über diesen Gegenstand bei Hydrogelen.

Das nachherige Abfallen der Filtrationsgeschwindigkeit bei den ZAKARIAS'schen Versuchen führten wir auf dieselben Faktoren zurück, die auch bei der Filtration unter Unterdruck bei den Vorversuchen stets ein Ansteigen der Filtrationszeit bei wiederholter Filtration bewirkt hatten, und auf die in einem besonderen Kapitel eingegangen wird. Durch eigene Versuche konnte dieses nun vollauf bestätigt werden. Im folgenden sei kurz Apparatur und Arbeitsweise dabei beschrieben.

1. Beschreibung von Apparatur und Arbeitsweise bei gewöhnlicher Filtration. In einem

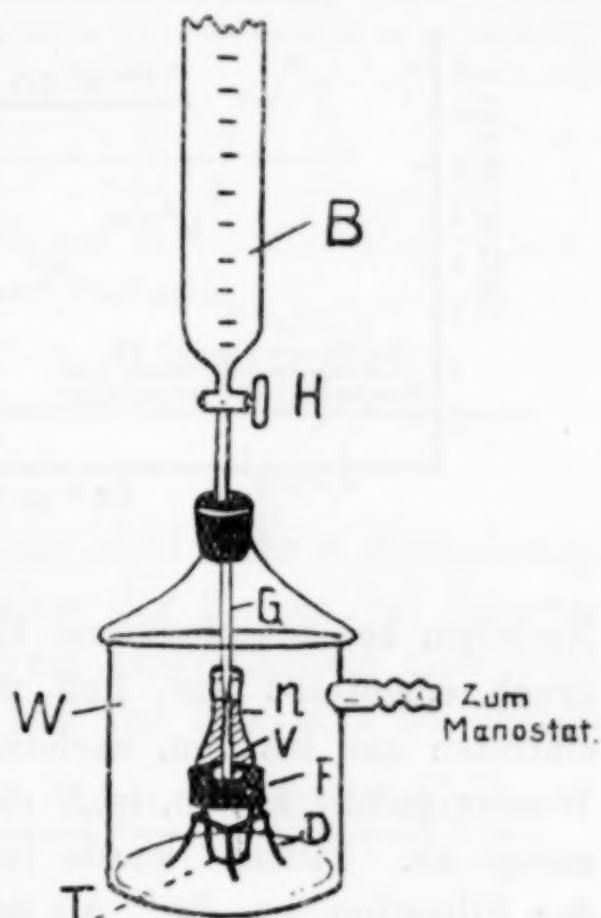


Fig. 6.

mit Hahn versehenen Vorstoß war der Filtriertiegel (Berliner oder Jenaer) in üblicher Weise eingesetzt. Aus einer MARIOTTE'schen Flasche floß wieder im Maße des abtropfenden Filtrats Wasser zu, so daß die Wassersäule im Tiegel stets dieselbe war. Das ganze war lose wie ein Trichter auf eine Bürette aufgesetzt, in welcher die durchgetretene Wassermenge direkt abgelesen werden konnte. Der Filtrationsvorgang war ein kontinuierlicher, indem nach je 10 Minuten (Stoppuhr) der Hahn am Vorstoß kurz geschlossen und in der Bürette die Menge Filtrat in Kubikzentimetern abgelesen wurde. Während der Ablesung ging die Filtration ruhig weiter. Das abtropfende Wasser sammelte sich inzwischen im Vorstoß und wurde nach der Ablesung in die Bürette abgelassen.

2. Filtrationsapparatur und Arbeitsweise im Vakuum. (Vgl. Fig. 6.) In die mittels des oben erwähnten Manostaten stets

¹⁾ ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Lehrbuch, 3. Aufl. 1920, S. 224.

unter gleichem Unterdruck gehaltene WITTE'sche Saugflasche *W* ist eine durch die Glasröhre *G* verlängerte Bürette *B* mittels Gummistopfen luftdicht eingesetzt. Die Glasröhre *H* ragt in einen durch Fahrradschlauch *F* mit dem Filtriertiegel *T* luftdicht verbundenen Vorstoß *V*, der stets bis zur Niveaumark *N* mit Wasser gefüllt gehalten wurde, so daß der hydrostatische Druck während der ganzen Filtration konstant blieb. Der Tiegel *T* ruhte in einem Quarzdreieck *D*, so daß das Wasser unten frei abtropfen konnte.

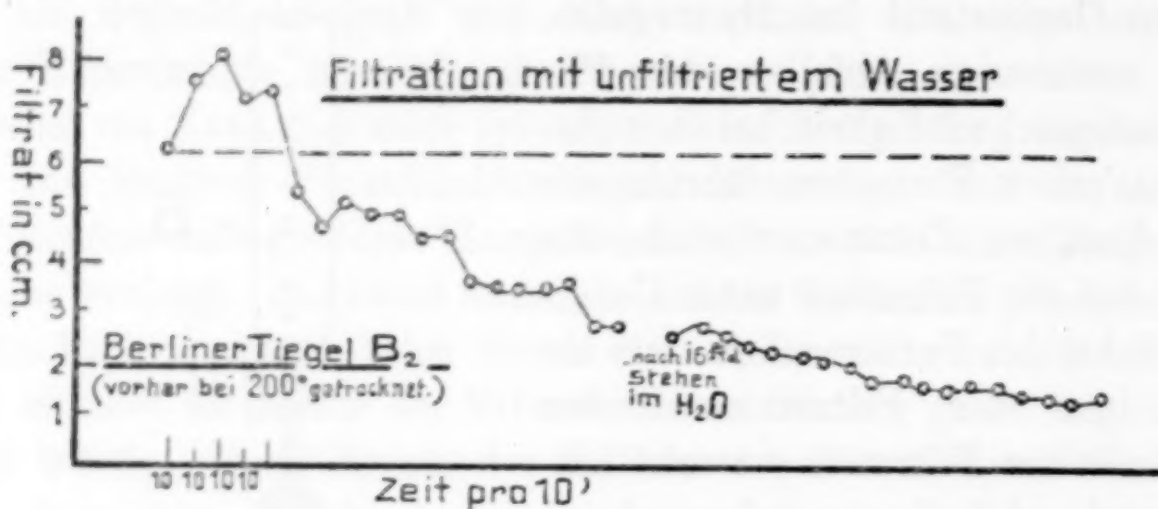


Fig. 7.

Nachdem bei geschlossenem Hahn *H* in *W* der gewünschte Unterdruck eingestellt war, ließ man aus *B* Wasser bis zur Marke *N* eintreten und las nun, nachdem die Capillaren sich vollständig mit Wasser gefüllt hatten, in *B* die pro 10 Minuten zufließende Wassermenge ab. Filtriert wurde immer neues Wasser. Die Ergebnisse der Filtration an der Luft sind in Fig. 7 graphisch ausgewertet. Die Kurve ist den ZAKARIAS'schen sehr ähnlich und bestätigt durchaus seine Beobachtungen. Nur sieht man deutlich, wie bei längerer Filtration die Filtrationsgeschwindigkeit bei Verwendung immer „neuen“ Wassers unter den Anfangswert absinkt, so daß kaum die Luft als Hauptfaktor für die Hemmung in Frage kommt. Dieses konnte nun durch die folgende Versuchsreihe im Vakuum mit unfiltriertem, neuem, aber ausgekochtem Wasser eindeutig bewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Fig. 8 dargestellt.¹⁾

Diese Kurven lassen zwar keinen Zweifel darüber, daß die Capillarluft hemmend wirkt und ihr Verdrängen zum Teil den anfänglichen Anstieg der Filtrationsgeschwindigkeit (Fig. 7) bedingen. Da aber bei der Vakuumfiltration die in den ersten 10 Minuten filtrierte Menge mehr als doppelt so groß ist, als bei der Versuchs-

¹⁾ Die Ergebnisse mit anderen Berliner-Tiegeln und Jenenser Fritten waren die gleichen.

reihe (Fig. 7) dürfte auch der Faktor Benetzbarkeit in den hierbei schon mit Wasser gefüllten, also benetzten Capillaren eine große Rolle spielen. Das durch diese beiden Faktoren im Anfang bedingte Steigen der Filtrationsgeschwindigkeit tritt deshalb dann auch

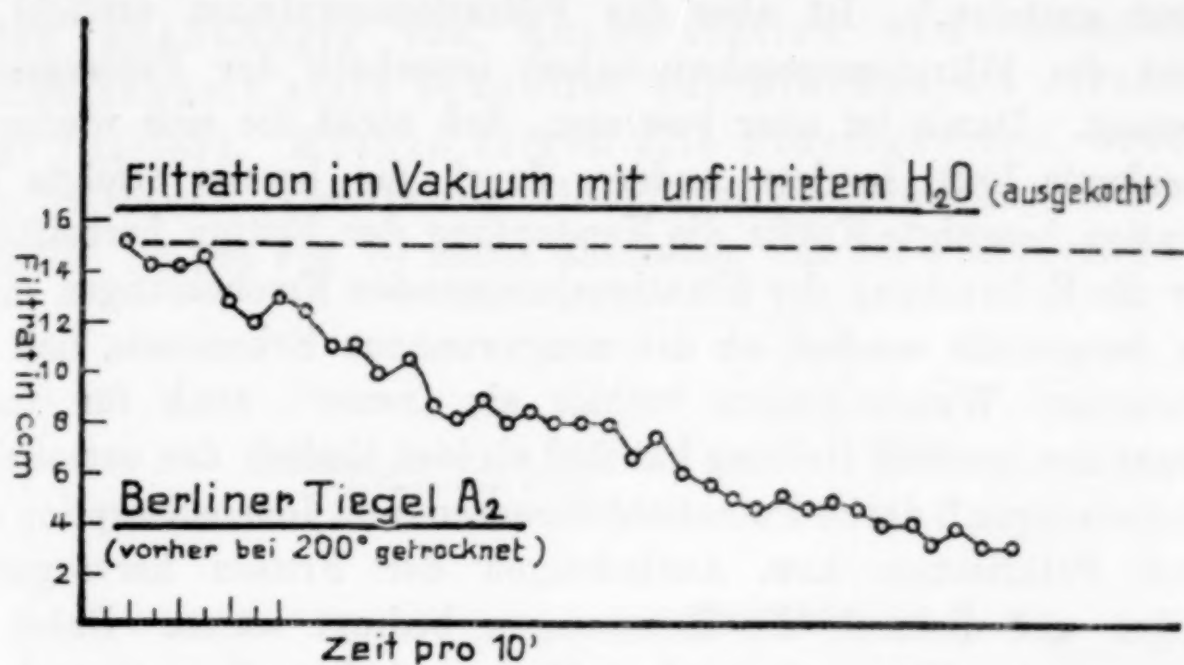


Fig. 8.

bei den Vakuumfiltrationen in den Kurven nicht mehr in Erscheinung. Andererseits beweist das starke Abfallen der Kurven bei längerer Filtration, daß die hier von vornherein ausgeschaltete Luft diese Verzögerung nicht erklären kann. Die von ZAKARIAS bei diesen

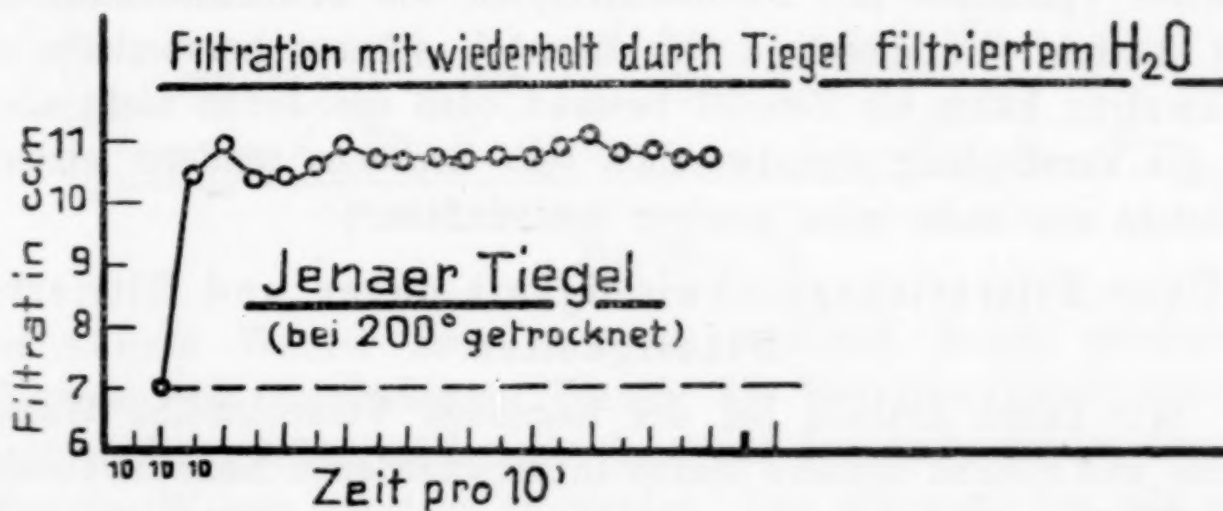


Fig. 9.

Versuchen beobachtete Konstanz der Filtrationsgeschwindigkeit ist deshalb unverständlich. Sie wäre allerdings ohne weiteres erklärt, wenn ZAKARIAS hier wie HÜTTIG u. NETTE beim Tetrachlorkohlenstoff zufällig schon filtrierte Flüssigkeit verwendet hätte¹⁾, wie die Versuche der nächsten Reihe (Fig. 9) ergeben, wo die Bedingungen

¹⁾ Dieses ist sehr gut möglich, weil ZAKARIAS bei diesen Versuchen ausgekochtes Wasser benutzte und deshalb das schon filtrierte, evakuierte Wasser wahrscheinlich immer wieder verwandte, um nicht wieder neues Wasser auskochen und kühlen zu müssen.

durchaus die gleichen waren wie bei Versuchsreihe Fig. 7, nur daß jetzt vorfiltriertes Wasser benutzt wurde. Aus Fig. 9 geht nun deutlich hervor, daß mit Beseitigung der die Filtration hemmenden Faktoren (Capillarluft, Benetzung) die filtrierte Menge pro Zeiteinheit zuerst ansteigt.¹⁾ Ist aber das Filtrationsmaximum erreicht, so bleibt die Filtrationsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Damit ist aber bewiesen, daß nicht die sich wieder abscheidende Luft, sondern andere, durch die bereits erfolgte Vorfiltration beseitigte Kräfte die Verstopfung der Fritten herbeiführen. Für die Erforschung der filtrationshemmenden Erscheinungen mußte nun festgestellt werden, ob die neugewonnene Erkenntnis, daß sich „filtriertes“ Wasser anders verhält als „neues“, auch für andere Reagenzien generell Geltung hat und ob hier ähnlich den osmotischen Erscheinungen²⁾ durch Potentialdifferenzen und Ionenadsorption oder durch Polarisierung usw. Aufladungen der Fritten hervorgerufen werden und dadurch die Hemmungen bedingt waren. Dabei war auch nach den WALDEN'schen³⁾ u. MICHAELI'schen Versuchen darauf zu achten, ob die beiden Ionenarten (positive bzw. negative) im gleichen Sinne wirkten, denn nach den Vorversuchen lagen schon Anhaltspunkte dafür vor, daß Basen (OH^-) stark verstopfend, dagegen Säuren (H^+) vielleicht entgegengesetzt wirkten, wenn auch nach den gleichen Versuchen mit Nichtelektrolyten wie Tetrachlorkohlenstoff und Aceton, die dieselben Effekte noch stärker hervorriefen als Elektrolyte, kaum ein Zweifel bestand, daß die Ionen nicht allein für die Verstopfung verantwortlich sein konnten, sondern letzteres vielleicht nur mehr oder weniger beeinflussten.⁴⁾

d) Über Filtrationsgeschwindigkeit neuer und filtrierter Flüssigkeiten.

Wir haben deshalb bei der folgenden Versuchsreihe Wasser, Basen und Säuren (letztere beiden in verschiedenen Konzentrationen)

¹⁾ So ist auch das Ansteigen der Filtrationsdauer nach Unterbrechung der Filtration für mehrere Stunden beim Versuch 3, Fig. 3 so zu erklären, daß Flüssigkeit aus den Capillaren verdampft, und wieder Gasphase in diese eindringt.

²⁾ PRAUSNITZ, l. c., MICHAELIS, l. c., FUJITA, l. c.; WIEGNER, *Koll.-Ztschr.* 36, Ergänzungsband d. ZSIGMONDY-Festschrift (1925), 341.

³⁾ WALDEN, *Z. phys. Chem.* 10 (1892), 699.

⁴⁾ Es ist nach den Versuchen von DUCLAUX (l. c.) nicht ausgeschlossen, daß „leitende Flüssigkeiten“ (Elektrolyte) die Ausbildung elektrischer Phänomene weniger begünstigen als Nichtelektrolyte und deshalb letztere stärker verstopfend wirken (Aceton).

filtriert und unfiltriert an einem Jenaer Tiegel untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Vorversuchen. Die Ergebnisse zeigt Fig. 10.

Allgemein kann man feststellen, daß vorfiltrierte Flüssigkeiten unabhängig von Konzentration und chemischer Beschaffenheit stets schneller durchfließen als dieselben nicht filtriert. Ebenso zeigen alle Flüssigkeiten, wiederholt filtriert, konstante Durchlaufgeschwindigkeit. Im speziellen ist aus Fig. 10 leicht abzulesen, daß die Filtrationsdauer

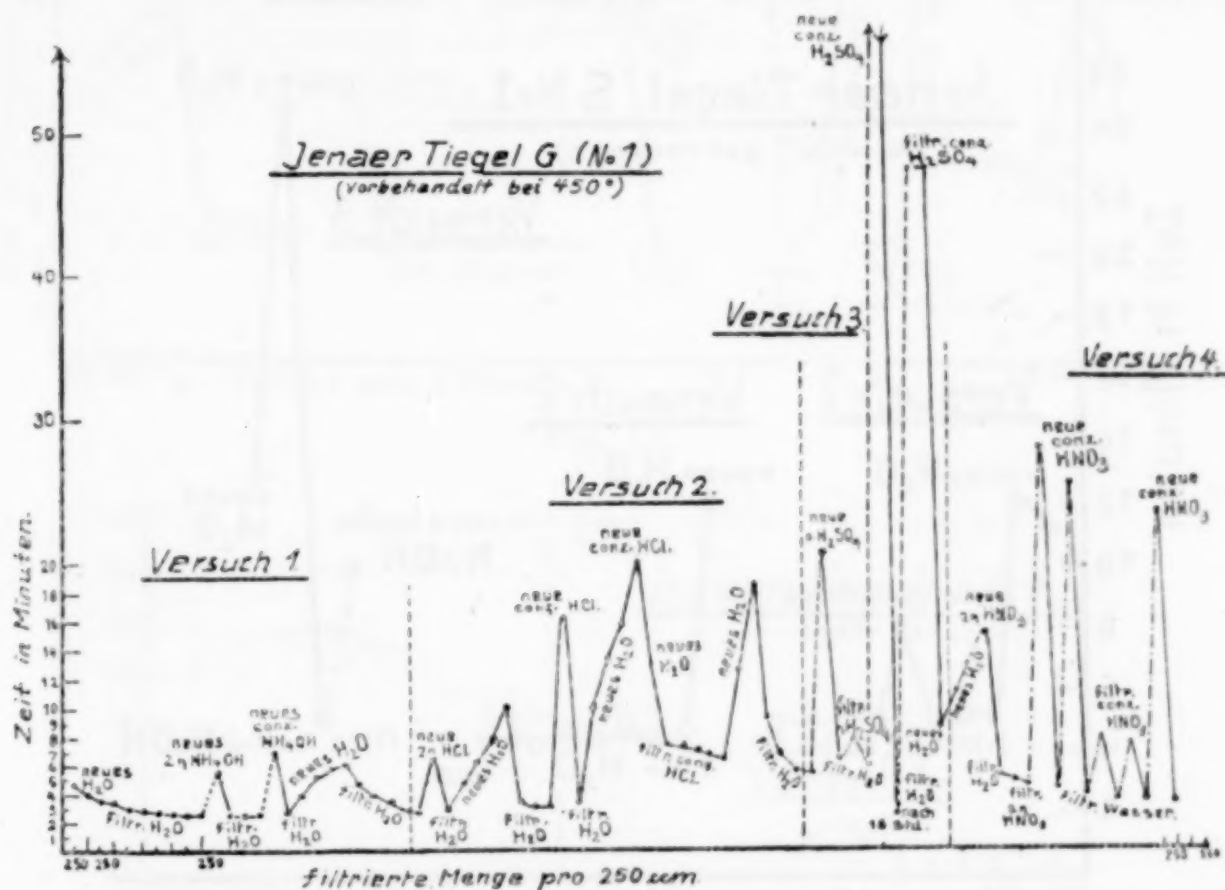


Fig. 10.

bei neuem Wasser stets ansteigt, während durch wiederholte Filtration von vorfiltriertem Wasser die Filtrationsgeschwindigkeit wieder größer wird, um dann auf der Anfangsbasis für vorfiltriertes Wasser konstant zu werden. Das gilt auch für alle sonst verwendeten Flüssigkeiten. So zeigen 2n-Ammoniak, konzentriertes Ammoniak, 2n-Salzsäure, konzentrierte Salzsäure, n-Schwefelsäure, konzentrierte Schwefelsäure, 2n-Salpetersäure, konzentrierte Salpetersäure, nicht vorfiltriert, höhere Durchlaufzeiten als filtriert und als die vorangegangenen Filtrationen mit wiederholt filtriertem Wasser. Auch bei diesen Reagenzien kann man durch anschließende Durchgabe von filtriertem Wasser die konstante Basis wieder erreichen. Während man nach den Vorversuchen (z. B. Versuch 2, Fig. 5) den Eindruck hatte, daß konzentrierte Salzsäure besonders in Verbindung

mit nachträglicher Wasserfiltration die Filtrationsdauer wesentlich herabsetzt, geht aus den Versuchen hier hervor (Versuch 2, Fig. 10), daß auch sie die Filtrationsdauer erhöhen kann. Es scheint ihre Wirkung mit der Vorbehandlung des Tiegels zu wechseln. Ist der Tiegel durch wiederholte Filtration von neuem Wasser weitgehend verstopft, so setzt nachfolgende Durchgabe von konzentrierter Salzsäure die Filtrationsdauer stark herab, während bei nicht verstopften Poren neue konzentrierte Salzsäure wie neues Wasser filtrations-

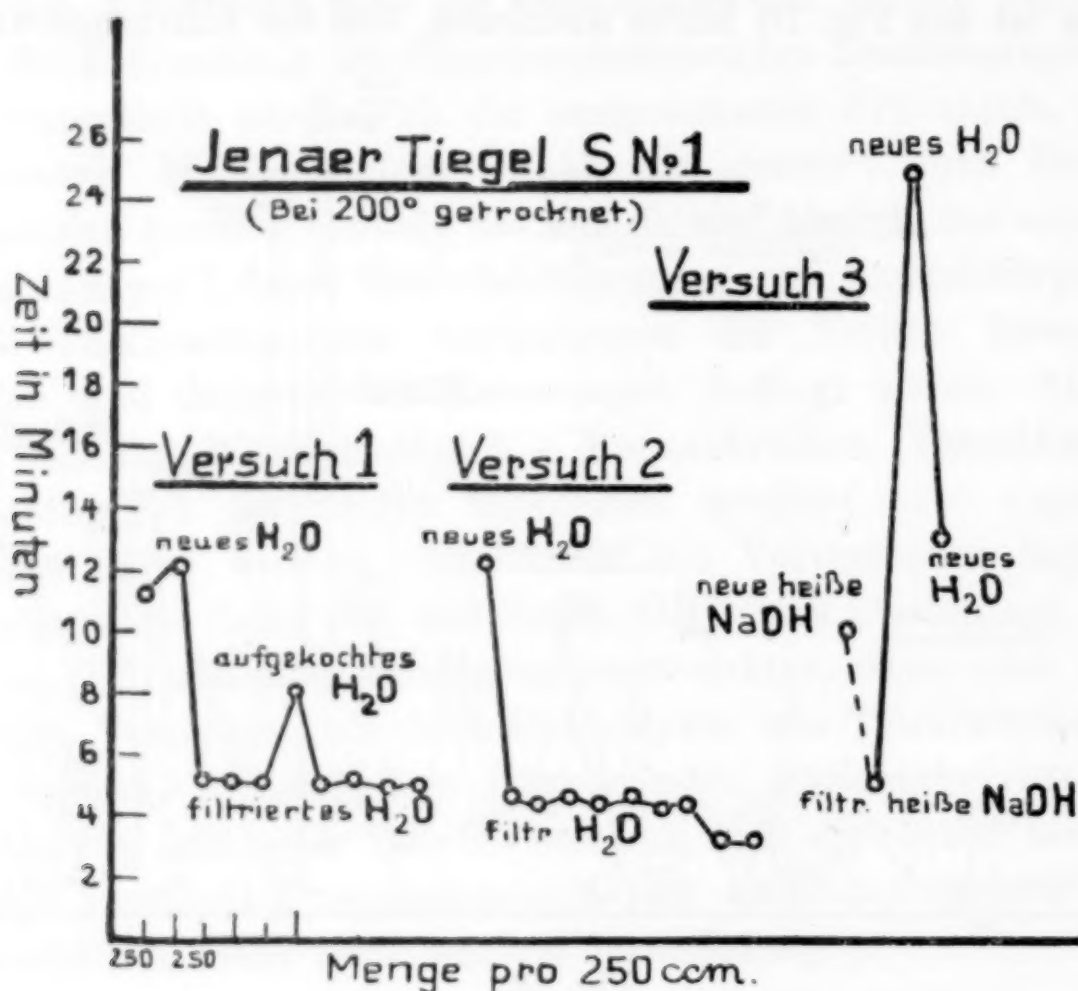


Fig. 11.

verlangsamend wirkt; aber auch sie gibt wiederholt filtriert konstante Durchlaufzeiten (Versuch 2, Fig. 10).

Auch die Viscosität der Flüssigkeit spielt an sich eine Rolle jedoch tritt auch bei viscosen Filtraten wie konzentrierte Schwefelsäure (Versuch 8, Fig. 10) der Unterschied zwischen neuer und filtrierter Flüssigkeit deutlich hervor. Auf jeden Fall zeigen diese Versuche, daß man die Filtrationszeiten beliebig herauf- oder herabsetzen kann, je nachdem man neue oder filtrierte Reagenzien verwendet.

Einfluß der Temperatur und der H- und OH-Ionen. Die folgenden Versuche (Figg. 11, 12 und 13) an Supraxtiegeln bei Verwendung von kalten und 80° C heißen Flüssigkeiten bestätigten im

allgemeinen die Ergebnisse von vorher, so daß die Temperatur von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint. Hervorzuheben ist aber,

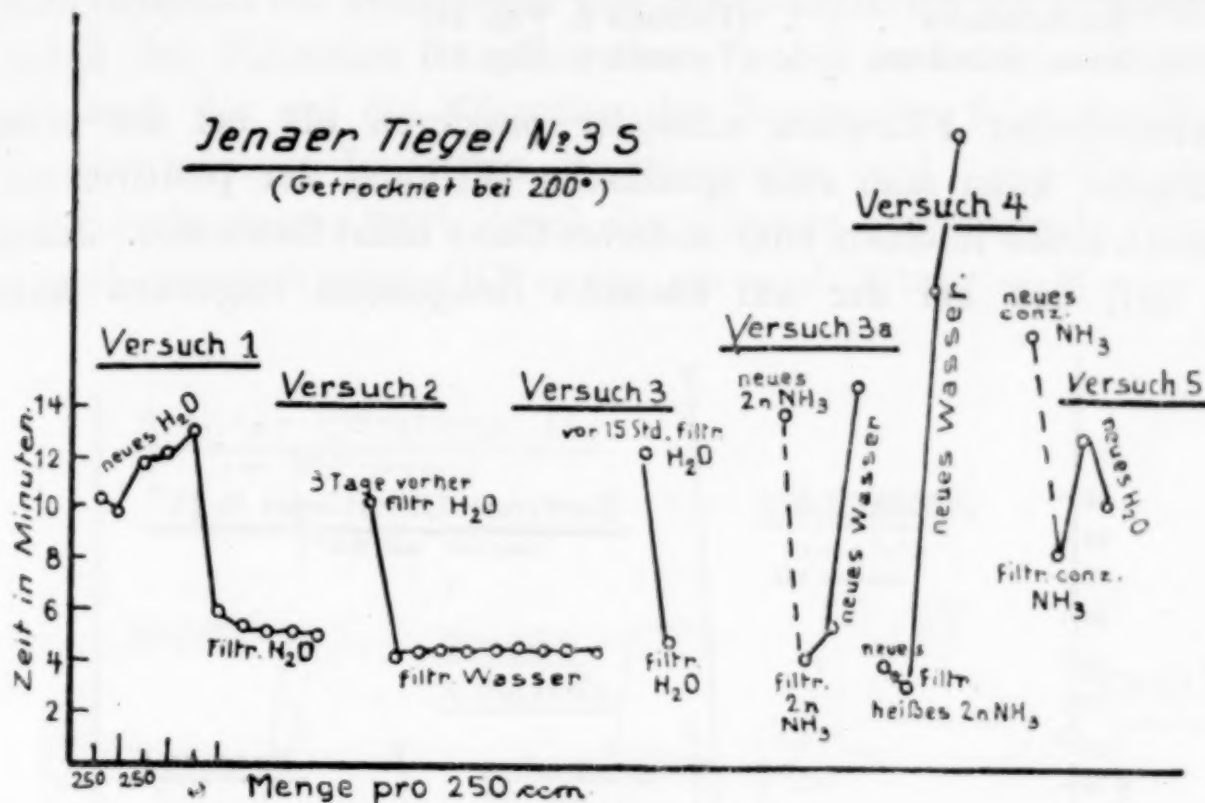


Fig. 12.

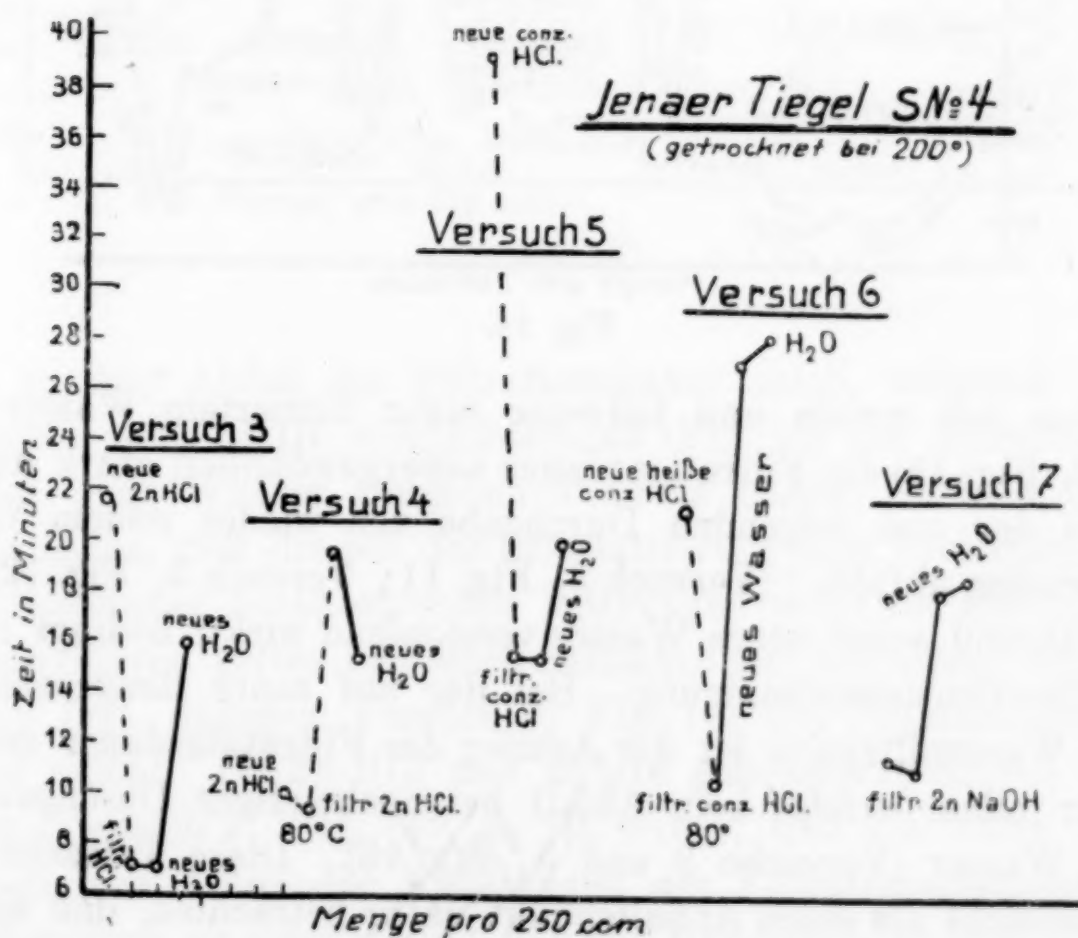


Fig. 13.

daß vorfiltriertes Wasser nach Kochen (Versuch 1, Fig. 11) genau wie nach längerem Stehen (Versuch 3, Fig. 3; Versuch 2 u. 3, Fig. 12) wie neues Wasser verstopfend wirkt. Da alle untersuchten Reagenzien wie:

2 n-NaOH	(Versuch 3, Fig. 11; Versuch 7, Fig. 13)
2 n-Ammoniak	(Versuch 3 a, Fig. 12)
konz. Ammoniak	(Versuch 5, Fig. 12)
2 n-Salzsäure	(Versuch 3, Fig. 13)
konz. Salzsäure	(Versuch 5, Fig. 13)

bei wiederholter Filtration schneller passieren als bei der ersten Durchgabe, kann man eine spezifische Wirkung der positiven oder negativen Ionen in einem oder anderem Sinne nicht feststellen. Jedoch fällt auf, daß bei der auf basische Reagenzien folgenden ersten

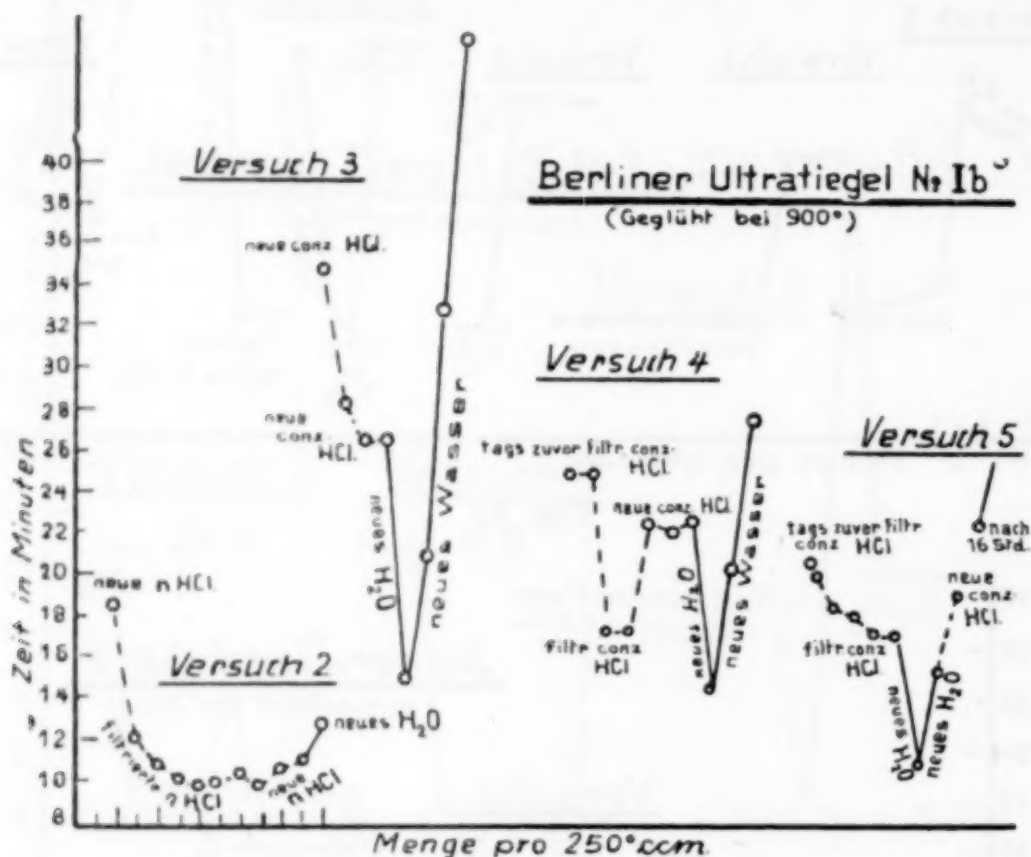


Fig. 14.

Filtration mit neuem und teilweise sogar filtriertem Wasser (Versuch 12, Fig. 15) die Filtrationsdauer außergewöhnlich stark ansteigt und bei der nun folgenden Durchgabe von wieder neuem Wasser meist wieder abfällt. (Versuch 3, Fig. 11; Versuch 5, Fig. 12).

Während sonst neues Wasser verstopfend wirkt, bedingt es hier eine Filtrationsbeschleunigung. Bei der auf saure Reagenzien folgenden Wasserfiltration ist der Anstieg der Filtrationsdauer geringer und vor allem erfolgt kein Abfall bei nochmaliger Durchgabe von neuem Wasser (Versuche 3 und 5, Fig. 13). Diese Tatsache kann man vielleicht als einen Anhaltspunkt dafür betrachten, daß die von den Reagenzien zurückgebliebenen OH-Ionen hemmend wirken und erst nachdem sie durch Nachfiltration des ersten neuen Wassers weitgehend weggespült wurden, ihre Wirkung aufhört, und so das zweite neue Wasser rascher durchfließt als das vorherige noch durch OH-Ionen gehemmte. Bei der auf saure Reagenzien folgenden

Filtration von neuem Wasser scheint eher eine Beschleunigung als eine Hemmung erkennbar zu sein. Mit aller Vorsicht ist den OH-Ionen vielleicht ein hemmender und den H-Ionen ein beschleunigender Einfluß der Filtration zuzuschreiben, wobei zu berücksichtigen ist daß durch die auf die Filtration der Reagenzien folgende Wasserfiltration stärkere Ionisation hervorgerufen wird. Gestützt werden diese Anschauungen noch durch die folgende Versuchsreihe (Fig. 14), wo nach konzentrierter HCl neues wie auch filtrierte Wasser stets

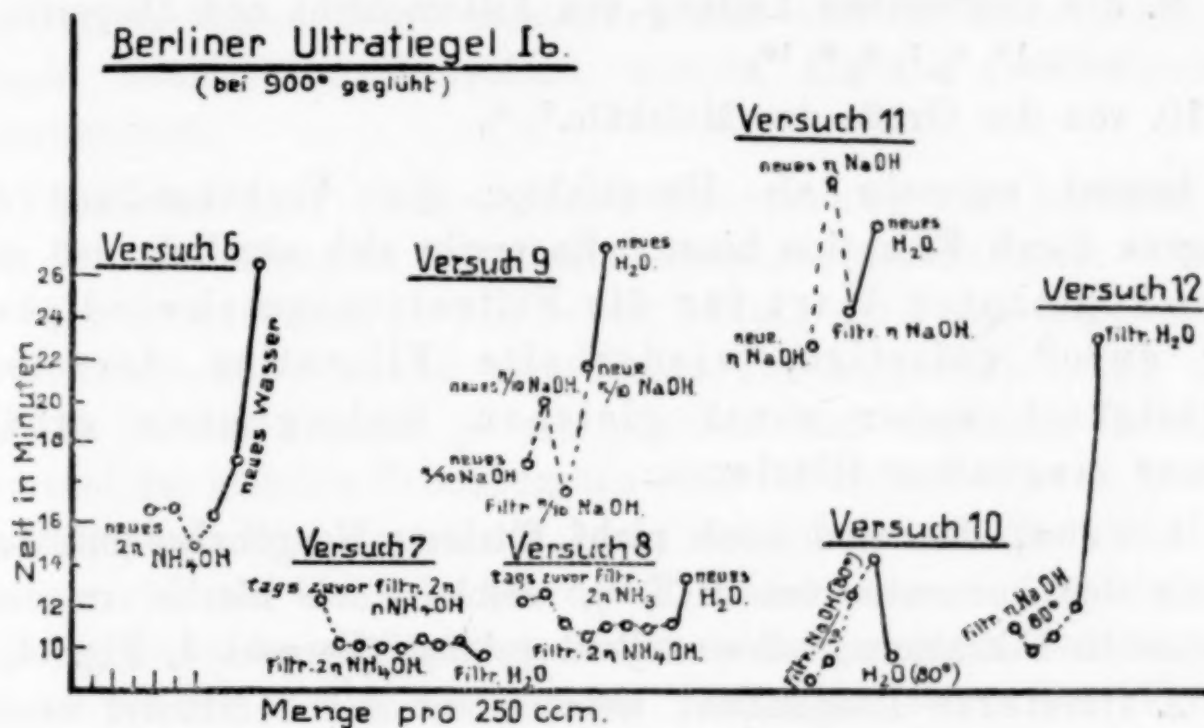


Fig. 15.

einen starken Abfall der Filtrationsdauer zeigt, während bei den Versuchen mit NaOH und Ammoniak (Fig. 15) die Durchlaufzeiten für das neue Wasser steigende Tendenz haben. Jedoch ist nicht zu übersehen, daß die bei der konzentrierten HCl beobachteten, die Filtrationsdauer herabsetzenden Wirkungen nicht im gleichen Maße für alle Säuren gelten und auch Salzsäure nur bei schon verstopften Tiegeln (vgl. dagegen Versuch 5, Fig. 14) die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht. Da 2n-HCl und andere gleichstarke Säuren weniger wirken (Versuch 2, Fig. 14), so ist sicher, daß die Ionen nur für einen kleinen Anteil der Änderungen der Filtrationsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen sind und die Hauptrolle anderen Faktoren zufällt. Versuche mit einem Quarztiegel ergaben gleiche Resultate. Wenn man bisher erkannt hatte, daß die Filtrationsgeschwindigkeit abhängig ist von:

1. der Dicke, Größe und Porosität des Filtermaterials¹⁾,
2. der Vorbehandlung des Filters durch Trockenfüllen der Capillaren mit Luft²⁾, ³⁾,
3. vom Überdruck¹⁾,
4. der Temperatur¹⁾,
5. der Viscosität; bzw. Verdünnung¹⁾, ⁴⁾,
6. der Reihenfolge der filtrierten, verschiedenen Reagenzien²⁾,
7. von der Benetzbarkeit²⁾, ⁵⁾,
8. der H-Ionenkonzentration⁶⁾,
9. der elektrischen Ladung von Filterschicht und Dispersionsmittel¹⁾, ⁴⁾, ⁷⁾, ⁸⁾, ⁹⁾, ¹⁰⁾,
10. von der Größe der Moleküle.⁷⁾, ⁸⁾,

so kommt nunmehr als Hauptfaktor die Vorbehandlung des Reagenz durch Filtration hinzu. Es ergibt sich nämlich, daß man einen konstanten Wert für die Filtrationsgeschwindigkeit nur durch sofortige, wiederholte Filtration derselben Flüssigkeit unter sonst gleichen Bedingungen erhält. Immer langsamer filtrieren:

1. neue, das sind noch nicht filtrierte Reagenzien (mit Ausnahme der konzentrierten HCl)¹¹⁾, welche auch hierbei zu einer konstanten Filtrationsgeschwindigkeit gelangt (Versuch 4, Fig. 14),
2. filtrierte Reagenzien, welche heiß (80° C) filtriert werden oder nach der Durchgabe gekocht worden sind, oder schließlich, wenn seit deren Vorfiltration eine gewisse Zeit (1—2 Tage) verstrichen ist.

Wenn die Filtrationserscheinungen phänomenologisch also erkannt waren, mußte die nächste Aufgabe sein, ihre Ursachen und Wir-

¹⁾ K. SCHAUM, *Koll.-Ztschr.* 34 (1924), 1—12.

²⁾ BECHHOLD und SZIDON, *Koll.-Ztschr.* 36, Ergzbd. (1925), 259—71.

³⁾ ZAKARIAS, *Koll.-Ztschr.* 37 (1925), 50.

⁴⁾ J. DUCLAUX und J. ERRERA, *Zentralbl.* 1924, II, 726; *Rev. générale des Colloids* 1—3 (1923—1925), 130.

⁵⁾ BECHHOLD und GUTLOHN, *Z. angew. Chem.* 37 (1924), 294.

⁶⁾ W. WENSE, *Z. angew. Chem.* 36 (1923), 310.

⁷⁾ LENARD, Sitz.-Ber. d. Heidelbg. Akad. 1914, Abh. 27, 28 und 29.

⁸⁾ MICHAELIS, *Naturwissensch.* 14 (1926), Heft 3.

⁹⁾ RIETY, *Compt. rend.* 178 (1924), 2246 und 180 (1925), 2026.

¹⁰⁾ FUJITA, *Biochem. Ztschr.* 158 (1925), 11 und 28; 159 (1925), 370; 161 (1925), 47; 164 (1925), 23 und 170 (1926), 18; 162 (1925), 245 und 258.

¹¹⁾ Auch bei den MICHAELI'schen Membranversuchen nimmt die HCl eine Sonderstellung ein.

kungen zu erklären; vor allem festzustellen, ob Veränderungen chemischer oder physikalischer Art der Flüssigkeiten hier zugrunde lagen.

Da OSTWALD¹⁾ neuerdings für die H. FREUNDLICH'sche²⁾ Koagulation von elektrolytarmen Solen durch Rühren eine Theorie aufgestellt hat, bei welcher er postuliert, daß das Rühren durch Reibung in der Lösung Ladungen erzeugt, lag es nahe, anzunehmen, daß auch hier beim Durchtritt der Flüssigkeiten durch die Poren der Fritten durch Reibung usw. Ladungen, Potentialdifferenzen und Polarisierungen erzeugt werden. Um eventuellen elektrischen Kräften, die auf ähnlichem Wege entstanden sein und die Hemmungen bedingen konnten, nachzugehen, wurden folgende Versuchsreihen unternommen.

e) Versuche und theoretische Erörterung zur Aufklärung der Gründe der Filtrationserscheinungen.

Um festzustellen, ob und welche Ladung die Fritte zeigt, wurden 1. Filtrationsversuche mit Kolloiden angestellt. Man stellt sich zu diesem Zwecke je ein positives und negatives Jodsilberhydrosol der gleichen Teilchengröße nach der Methode von A. LOTTERMOSER³⁾ und Wo. OSTWALD⁴⁾ her. Bei der event. Zurückhaltung nur eines dieser Kolloide bei der Filtration konnte also nicht die Teilchengröße die maßgebende Rolle spielen, sondern mußten elektrische oder Adsorptionswirkungen vorhanden sein. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß man durch Porzellan- und Glasfritten vor der Kolloidfiltration etwa 1 Liter Wasser filtrierte. Da hiernach nur das positive Sol quantitativ zurückgehalten wurde, wogegen das negative Kolloid durchfloß, bestand kein Zweifel, daß elektrische Kräfte vorhanden sein [mußten. Nahm man die vorherige Filtration mit Wasser nicht vor, d. h. filtrierte man die Kolloide durch trockne, frisch geglühte Tiegel, so flossen beide Arten durch das Filter.⁵⁾ Um nun zu entscheiden, welcher Art diese

¹⁾ OSTWALD, *Koll.-Ztschr.* 41 (1927), 71.

²⁾ H. FREUNDLICH und H. KROCH, *Z. phys. Chem.* 124 (1926), 155 und 115 (1925), 203.

³⁾ A. LOTTERMOSER, *Z. phys. Chem.* 62 (1908), 370 und *Journ. prakt. Chem.* 73 (1906), 374.

⁴⁾ Wo. OSTWALD, *Kl. Prakt. d. Koll. Chem.* 1920, S. 6 und 70.

⁵⁾ Daraus erhellt nebenbei auch, daß man Kolloide nicht ohne weiteres zur Bestimmung von Porengrößen bei Filtern heranziehen kann. Wir haben weitere Versuche mit einem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Sol gemacht, welches anfänglich das Fritten quantitativ passierte. Verstopfte man aber die Filter durch Durchgabe von einigen Litern neuen Wassers, so wurde das Sol schließlich quantitativ zurückgehalten. Es dürfte sich also generell bei sehr feinen Niederschlägen, die die Fritten passieren können, empfehlen, die Fritten zuerst durch wiederholte Wasserfiltration zu verstopfen, dann werden auch die feinen Niederschläge

elektrischen Kräfte, welche bei vorheriger Wasserfiltration das positive Sol zurückhielten, sind, wurden weiterhin 2. Versuche durch Anlegen einer elektrischen Spannung vorgenommen.

Wenn man zuerst an statische Ladungen dachte, mußte die Anlegung eines elektrischen Potentials an verstopfte Fritten zur Entfernung dieser hemmenden Kräfte führen und die verstopften Filter durchlässiger machen. Es wurden deshalb zuerst durch

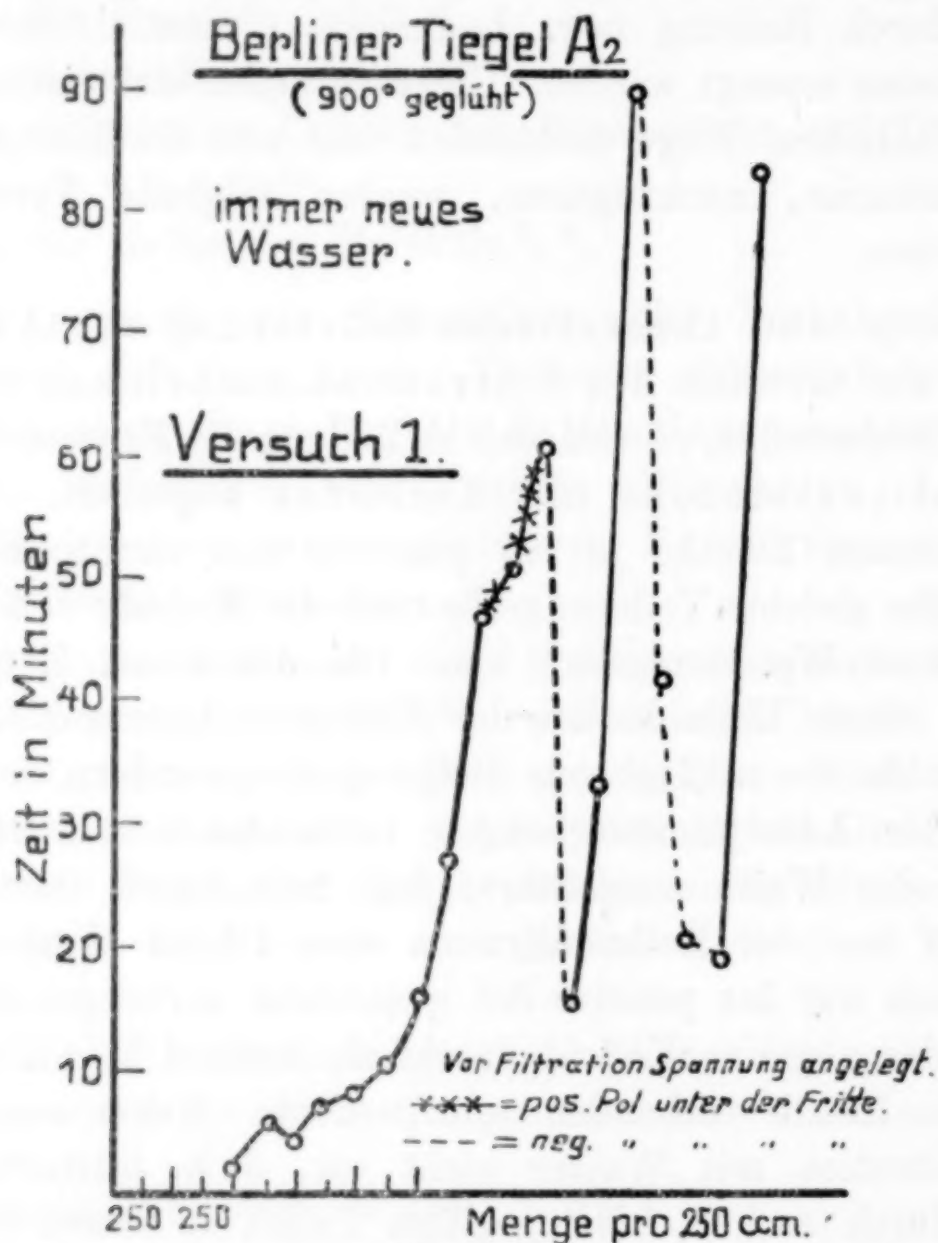


Fig. 16.

Filtration immer neuen Wassers die Tiegel in den gewünschten Zustand gebracht und nun mittels zweier Platinelektroden eine Spannung von 110 bzw. 220 Volt angelegt. Dabei ergab sich, daß das Wasser, welches sich im Tiegel befand, stets zur Kathode wanderte, d. h. also, daß die Fritte negativ geladen war. Dieser

zurückgehalten. In vielen Fällen (besonders bei den Ultratiegeln nach BECHOLD-KÖNIG) wird durch das Verstopfen mittels „Neuwasserfiltration“ derselbe Zweck erreicht, den sonst die Erzeugung der Eisessig-Kollodiummembran auf den Fritten erstrebt, d. h. daß man häufig diese Tiegel, wenn nicht gerade Extremfälle hinsichtlich der Größen der Teilchen vorliegen, ohne Eisessig-Kollodiummembran mit Vorteil im verstopften Zustand zur Ultrafiltration benutzen kann.

Befund war nach der COEHN'schen¹⁾ Regel und nach den Untersuchungen von MICHAELIS²⁾ und PRAUSNITZ³⁾ zu erwarten. Es handelte sich hier um osmotisch bedingte Potentialdifferenzen, die dem Wasser, als dem größeren Dielektrikum positive, und der Fritte negative Ladung erteilten. Tatsächlich war stets nach Anlegung einer Spannung und darauffolgender Filtration die Verstopfung mehr oder minder behoben; jedoch konnte beobachtet werden, daß die Wirkung nur in den Fällen stark in Erscheinung trat, wenn der negative Pol sich unterhalb der Fritte befunden hatte, während bei umgekehrter Schaltung keine Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit erkennbar war, wie aus Fig. 16 hervorgeht. Diese Beobach-

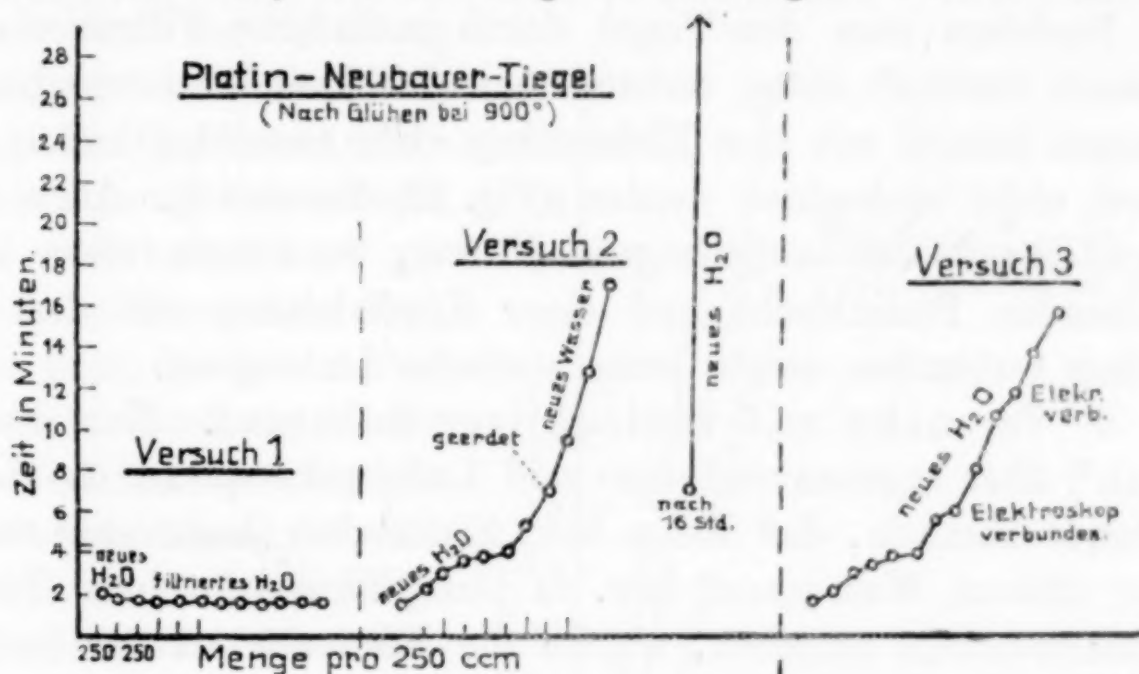


Fig. 17.

tungen erweckten den Anschein, daß nicht nur Potentialdifferenzen, sondern auch elektrostatische Ladungen den „Filtrationseffekt des neuen Wassers“ entscheidend mit beeinflussen würden. (Allerdings wurden die Fritten z. T. durch den Strom so heiß, daß das Wasser aus ihren Poren dampfte.)

3. Versuche zur Feststellung elektrostatischer Ladungen. Wenn es sich um statische Ladungen handelte, so war bei einem gutleitenden Material das Phänomen mit dem unfiltrierten Wasser nicht zu erwarten. Es wurde deshalb ein Platin-Neubauer-tiegel, bei welchem die hohe Leitfähigkeit des Platins ein ständiges Abfließen der durch Reibung event. erzeugten Ladungen bedingen mußte, zur Filtration verwandt. Wie Fig. 17 (Versuche 1 und 2) zeigt, waren die Erscheinungen aber dieselben, wie bei Verwendung von Porzellan-, Glas- und Quarzfritten. Nun saß ja der Platintiegel

¹⁾ COEHN, *Ann. d. Physik* [4] 30 (1909), 777.

²⁾ MICHAELIS, l. c. ³⁾ PRAUSNITZ, l. c.

während der Filtration in einem Gummiring, und es bestand die Möglichkeit, daß vielleicht die hohe isolierende Wirkung des Gummi ein Ableiten der Ladung verhinderte. Der Platintiegel wurde daher während der weiteren Filtration durch eine Kupferleitung geerdet. Da auch hier sich keinerlei Beeinflussung ergab, sondern die Verstopfung des Tiegels in gleichem Maße weiterging, war es sehr unwahrscheinlich, daß elektrostatische Ladungen verantwortlich zu machen waren. Dieses konnte durch direkte Messung mit Hilfe eines Elektroskops sicher gestellt werden. Zur Ausführung dieser Versuche verband man den Platinfiltrertiegel mittels einer Kupferleitung mit einem sehr empfindlichen Elektroskop.¹⁾

Nachdem man den Tiegel durch mehrfache Filtration neuen Wassers verstopft hatte, verband man den Tiegel bei verschiedenen Etappen leitend mit dem Elektroskop. Ein Ausschlag konnte dabei jedoch nicht beobachtet werden (Fig. 17, Versuch 3). Auch das in einem Glasbecher aufgefangene Filtrat, vermittelt eines hineintauchenden Platinblechs und einer Kupferleitung mit dem Elektroskop verbunden, zeigte keine statische Ladung an.

4. Versuche mit radioaktiver Substanz. Nun berichtet DHAR²⁾ über sogenannte Ionen- und Ladungskomplexe, die dadurch zustande kommen, daß Ionen bzw. Elektronen (Ladungen) sich mit einer dünnen Wasserhaut bzw. in Dampfform mit einem Schwarm Wassermoleküle umgeben, welche die Beständigkeit der Ladungen auch an leitenden Oberflächen ermöglichen. Deshalb war es von vornherein nicht von der Hand zu weisen, daß in den sehr feinen Capillaren und Kanälchen des Neubauertiegels unter Vermittlung von Wasserhäutchen solche Ladungsinseln sich ausbilden und bestehen konnten. Diese Ladungen mußten sich aber sowohl bei dem Erdungs- als auch bei dem Elektroskopversuch der Beobachtung entziehen. Es war deshalb notwendig, eine Versuchsanordnung zu treffen, welche eine Erkennung oder Beobachtung dieser Möglichkeit gestattete. Es wurden deshalb, einem Vorschlag von Herrn Prof. Dr. WILKE-DÖRFURT, dem Vorstand unseres Instituts, folgend, die Filtrationsversuche unter Verwendung eines Porzellantiegels bei Gegenwart radioaktiver Substanz wiederholt. Zur Verwendung gelangte stark radioaktive Uranpechblende. Sie wurde in dünner

¹⁾ Für die freundliche Überlassung des Instruments sprechen wir Herrn Prof. Dr. GLOCKER, Vorstand des Röntgeninstituts der Technischen Hochschule Stuttgart, auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

²⁾ DHAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 1927.

Schicht auf die Fritte des Tiegels gegeben und nun wurde immer neues Wasser filtriert. Die Strahlung, die durch Ionisation die ganze Umgebung leitend machen mußte, würde selbstverständlich auch vor dem Wasserhäutchen nicht halt machen, sondern bis zu den eben beschriebenen Inseln vordringen und deren Ableitung oder Entladung bedingen. Wie man aus untenstehender Fig. 18 ersieht, ändern sich aber dabei die Erscheinungen in keiner Weise. Statistische Kräfte können also nicht Ursache der bei der Filtration beobachteten Hemmungen sein.

5. Erörterung der Quellung. Hinsichtlich der Glas-, Quarz- und Porzellanfiliertiegel war aber an ein chemisches Moment, nämlich das der Quellung

zu denken, womit eine Verengung der Capillaren hätte Hand in Hand gehen müssen. Wenn auch bei so hoch geglühten, reaktionsträgen Stoffen wie Glas, Quarz und Porzellan eine Quellung schwer vorstellbar ist, so war doch zu berücksichtigen, daß sich diese Substanzen in der Fritte in außerordentlich feiner Verteilung mit enorm großer Oberfläche befanden, und es ja gelingt, Bergkristall oder Quarz durch Verreibung in Kolloidmühlen sogar in den Solzustand zu bringen. Aber auch diese Möglichkeit zur Begründung der Filtrationshemmungen muß schon nach

den bisherigen Versuchen als unmöglich verworfen werden, denn es ist kaum einzusehen, daß auch Platin durch bloße Berührung mit Wasser quellen kann. Außerdem würden Quellungserscheinungen zeitlich langsam verlaufende Vorgänge sein, während sich, wie alle vorstehenden Versuche zeigen, bei Verwendung von unfiltrierten Flüssigkeiten die Filtrationsdauer stets in Zeiträumen erhöht, in denen eine Quellung unmöglich ist. Den am meisten einleuchtenden Beweis gegen eine Quellung bringen aber die Filtrationserscheinungen

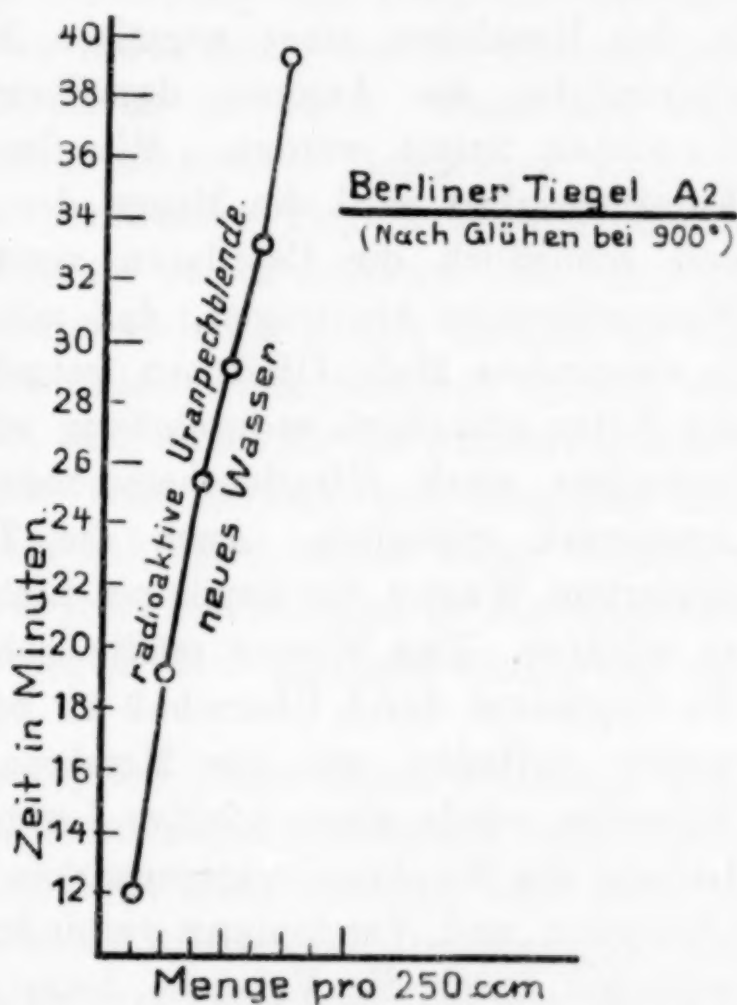


Fig. 18.

selbst, insofern als es ja gelingt, einen, durch Filtration immer neuen Wassers verstopften Tiegel durch vorfiltriertes Wasser wieder in den Zustand der schnellen Filtration zurückzuführen. Es ist kein Grund, einzusehen, daß die durch unfiltriertes Wasser hervorgerufene Quellung durch vorfiltriertes rasch und sicher rückgängig gemacht wird.

6. Erörterung der Ionenadsorption. Nach den Versuchen von MICHAELIS und FUJITA¹⁾ ist sichergestellt, daß die meisten Membranen negativ geladen sind, und auch hier hatten Kolloid- und Spannungsversuche gezeigt, daß die Fritten „negative“ waren. Nun ist nach MICHAELIS die Negativität einer Membran eine Folge der Absorption negativer Ionen. Man könnte sich also vorstellen, daß in den Kanälchen einer negativen Membran bei Filtration eines Elektrolyten die Anionen desselben z. T. von der Wand der Kanälchen fixiert werden. Mit der Menge der durchgegebenen Filterflüssigkeit wird die Menge der festgelegten Teilchen wachsen und schließlich die Capillaren verstopfen. Das hieße, auf die Wasserfiltration übertragen, daß mit Zeit und Menge des Filtrats in steigendem Maße OH-Ionen festgelegt und die feinen Kanälchen der Fritte schließlich undurchlässig würden. Damit würde auch die besonders stark filtrationshemmende Wirkung bei Laugen und Ammoniak erklärlich. Auch die Tatsache, daß bei wiederholt filtriertem Wasser die Capillaren nicht verstopft werden, ließe sich so erklären. Das Wasser müßte sich dann beim Durchgang durch die Capillaren durch Überschuß an positiven Ionen im selben Maße positiv aufladen wie die Membran negativ. Bei wiederholter Filtration würde diese positive Ladung des Wassers der negativen Ladung der Membran entgegenwirken und so eine weitere Anionenadsorption und Verstopfung verhindern. Diese Vorstellung würde weiterhin durch die Versuche beim Anlegen einer Spannung bzw. Filtration verschieden geladener Kolloide gestützt werden, weil das Wasser(+) stets zur Kathode wanderte und die Membran(−) bevorzugt positive Kolloide zurückhielt. Unverständlich bliebe aber nach dem bisher ausgeführten immer noch das Verhalten von konzentrierter Salzsäure.

Nun gibt es aber eine ganze Reihe von amphoteren Membranen, die je nach Konzentration und Art der sie berührenden Elektrolyte bald positiv, bald negativ geladen sind. So hatten schon HÖBER²⁾

¹⁾ MICHAELIS und FUJITA, l. c.

²⁾ HÖBER, *Z. phys. Chem.* 110 (1924), 142.

und MOND¹⁾ für die Gelatine beschrieben, daß die Wirkung solcher Membranen auf die Potentialdifferenz zweier durch sie getrennter Elektrolyte umgekehrt ist, je nachdem man eine saure oder eine alkalische Gelatinegallerte nimmt. MICHAELIS konnte bei Eiweiß und Gelatinemembranen, bei welchen verschiedene Salze als Elektrolyte verwendet wurden, zeigen, daß in neutraler Lösung die verdünntere Lösung stets positiver ist als bei freier Berührung, weil die Anionen in der Membran stark behindert und festgelegt sind. Bei Gegenwart von H-Ionen wird der Sinn der Erscheinungen völlig umgekehrt. Das Potential der dünneren Lösungen wird stark nach der negativen Seite verschoben und auch bei diesen Versuchen MICHAELIS ist eine deutliche Umkehrung des oben beschriebenen Effekts nur bei Salzsäure zu beobachten, wo die H-Ionen eine Umladung der amphoteren Membran bewirken. Wenn nun auch die von uns untersuchten Fritte amphotere Membranen sind, so würde die die Filtration bei verstopften Tiegeln beschleunigende Einwirkung konzentrierter Salzsäure so zu erklären sein, daß die vorher negative Fritte sich durch H-Ionen positiv umlädt, so daß die die Capillaren verstopfenden Anionen nun passieren können, wodurch die feinen Kanälchen frei, und damit für die Filtrierflüssigkeit durchlässiger werden. Das nur sehr geringe und langsame Ansteigen der Filtrationsdauer bei Filtration immer neuer Salzsäure ist dabei gut verständlich, weil jetzt die H-Ionen in der Membran adsorbiert werden und diese wegen ihrer geringen Größe nur unbedeutend verstopfend wirken.

Daß die durch einen verstopften Tiegel durch Filtration konzentrierter Salzsäure erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit beim Nachfiltrieren kleiner Mengen Wasser noch mehr ansteigt, wäre dann so zu verstehen, daß jetzt das Wasser wieder eine Umladung zur negativen Seite bewirkt, wobei aber erst ein großer Teil des Wassers bei nichtverstopften Capillaren durchgeht, weil die von der HCl-Filtration vorhandenen H-Ionen eine ganze Zeitlang die Fixierung der stark verstopfend wirkenden OH-Ionen aus dem Wasser verhindern. Man braucht nun zur Erklärung all dieser Phänomene durchaus nicht die Annahme, daß bei negativen die Anionen und bei positiven Membranen die Kationen dieselben nicht passieren können — das ist bei den Filtriermembranen ausgeschlossen —, sondern es genügt die Vorstellung, daß An- bzw. Kation je in seinem

¹⁾ MOND, PFLÜGER's Arch. 203 (1924), 247.

besonderen Fall schwerer passiert und so durch selektive Adsorption verstopfend wirkt. Aber auch diese Theorie vermag nur einen kleinen Teil der beobachteten Filtrationserscheinungen zu erklären, denn auch ionenfreie Nichtelektrolyte wie Aceton und Tetrachlorkohlensstoff zeigen die verstopfende Wirkung. Außerdem konnte experimentell nachgewiesen werden, daß in unserem Falle Salzsäure keine Umladung der Membran bewirkt.

7. Erörterung des Einflusses verschiedener Molekülarten und der Assoziation und Polymerisation. Die schon lange bekannte Tatsache, daß das Wasser¹⁾ eine polymerisierte Flüssigkeit ist, die von Temperatur und Druck abhängig 5 Molekülarten im reversiblen Gleichgewicht miteinander enthält, ist neuerdings von TAMMANN¹⁾ näher untersucht worden, und ihm verdanken wir vor allem nähere Kenntnis über eine „Molekülart I“ größten Volumens, die unter normalen Bedingungen das gewöhnliche Eis I bildet. Da Wasser fast bei allen von uns untersuchten Flüssigkeiten in größerer Menge zugegen, so lag es nahe, eine Erklärung auf der Grundlage der verschiedenen Molekülgrößen zu versuchen. Schon P. LENARD²⁾ hat sich eingehend mit großen Komplexmolekülen beschäftigt, und die TAMMANN'schen wie auch seine Versuche ermutigten sehr eine Erklärung auf der Grundlage zu versuchen, daß die großen oder Komplexmoleküle des Wassers bei der Durchgabe durch die Fritten abfiltriert werden und nur die kleineren ins Filtrat gelangen. Filtriert man nun immer wieder dasselbe Wasser, so müßte es nach dieser Vorstellung stets mit gleicher Geschwindigkeit durchfließen, weil die Zahl der in der Fritte die Hemmung bedingenden großen Moleküle konstant bleibt. Diese Erklärung würde gleicherweise für Elektrolyte wie Nichtelektrolyte, sofern es sich um Flüssigkeiten in sich verschiedener Molekülgrößen handelte, zutreffen. Nimmt man dagegen stets neues Wasser, so würden, proportional der Menge Filtrat, eine stets wachsende Anzahl der großen Aggregate abfiltriert, in den Capillaren hängen bleiben und schließlich den Durchgang von Flüssigkeit gänzlich verhindern. Gestützt wird diese Auffassung vor allem dadurch, daß heißes Wasser schneller filtriert, und dieser Effekt gerade von 60° an, die Temperatur, für die TAMMANN³⁾ das Verschwinden der großen Molekülart I angibt,

¹⁾ Literatur bei TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 1.

²⁾ P. LENARD, *Heidelberger Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. (mathem.-naturw. Kl.)* 5. Aufl. 1914, Abh. 27, 28, 29.

³⁾ TAMMANN, *l. c.*, S. 13.

stärker in Erscheinung tritt. Im Einklang damit steht auch, daß das vorfiltrierte Wasser mit der Zeit seine Fähigkeit, mit konstanter Filtrationsgeschwindigkeit durchzulaufen, verliert. Es werden sich eben die großen Moleküle bis zum Erreichen des Gleichgewichts im Filtrat wieder zurückbilden und daher muß das vorfiltrierte wieder wie neues Wasser verstopfend wirken.

Nun sind aber nach TAMMANN¹⁾ „die 5 Molekülarten des Wassers untereinander im reversiblen Gleichgewicht und bei Änderungen von T und p verschiebt sich der Gleichgewichtszustand mit großer Geschwindigkeit“. Danach muß sich aber die große Molekülart I, auch wenn sie quantitativ abfiltriert wurde, mit den 4 anderen Arten rasch wieder ins Gleichgewicht setzen, also neugebildet werden. Diese Tatsache spricht gegen obige Erklärung der Filtrationsverlangsamung durch große Moleküle, denn das filtrierte Wasser braucht bei Zimmertemperatur 1—2 Tage, um wieder in gleichem Maße wie neues Wasser filtrationshemmend zu wirken. Andererseits wirkt vorfiltriertes Wasser aufgekocht nach dem Erkalten sofort wieder wie neues Wasser. Die Rückbildung des Anfangszustandes läßt sich also durch Temperaturerhöhung außerordentlich beschleunigen. Der Befund, daß filtrierte Wasser imstande ist, einen verstopften Tiegel auf seine Anfangsdurchlässigkeit zurückzuführen, würde sowohl mit der obigen Erklärung als auch mit den TAMMANN'schen Beobachtungen in Einklang stehen. Es würde sich dann das vorfiltrierte Wasser bei Durchgabe durch die Fritte mit den in den Capillaren zurückgehaltenen großen Komplexmolekülen ins Gleichgewicht zu setzen versuchen. Nun ist aber die Anzahl und Menge der letzteren größer als der Gleichgewichtskonzentration des durchgegebenen Wassers entspricht, es muß also eine Rückbildung der großen in kleine Moleküle erfolgen. Wird nun vorfiltriertes Wasser durch die Fritte gegeben, so wird sich das Gleichgewicht nur allmählich einstellen können und eine wiederholte Wasserdurchgabe nötig sein, um die großen Molekülkomplexe bis zur Gleichgewichtskonzentration in kleinere umzuwandeln. Die dem Gleichgewicht entsprechende Menge der komplexen Moleküle ist aber konstant, und ist dieses erreicht, so kann sich solange die Filtrationsgeschwindigkeit nicht ändern, als dieses Gleichgewicht unverändert fortbesteht, d. h. die Filtrationsgeschwindigkeit muß auf der Ausgangsbasis konstant werden, was mit dem Experiment im Einklang

¹⁾ TAMMANN, l. c., S. 6.

steht. Ungeklärt bleibt hierbei aber, warum die Umwandlung der großen Molekülkomplexe in kleinere, die Einstellung des Gleichgewichts also bei der Filtration schneller vor sich geht als im Falle des vorfiltrierten Wassers die Rückbildung der großen Moleküle, wozu 1—2 Tage notwendig sind. Das machte diese Erklärung stark hypothetisch, weshalb wir, um weiteren experimentellen Anschluß zu gewinnen, die folgenden optischen Versuche unternahmen.

8. Versuche mit dem Interferometer. Wenn nämlich die Hemmung der Filtration ihren Grund in einer Variation der Menge der großen und kleinen Moleküle in Flüssigkeiten hatte, dann mußten die Brechungsindices von filtrierten und unfiltrierten verschieden sein. Eine Nachprüfung dieser Überlegung war mit Hilfe des ZEISS'schen Interferometer nach HABER-LOEWE¹⁾ leicht durchzuführen.

Es wurde ein sogenanntes vereinigt Gas- und Wasser-Interferometer²⁾ mit einer Gaskammer von 50 cm Länge und säurefesten Kammer von 4 cm benutzt. Der Apparat stand in einem dunklen, temperaturkonstanten Kellerraum, um Störungen durch Sonnenstrahlung, Temperaturschwankung usw. möglichst auszuschalten. Zur Nullpunktseinstellung wurden beide Abteilungen der Kammer zuerst mit destilliertem Wasser und später mit filtriertem, destilliertem Wasser gefüllt. Der Nullpunkt lag bei Teilstrich 26. Der Abstand von einem Interferenzstreifen zum anderen entsprach 15 Teilstrichen. Nun wächst nach TAMMANN³⁾ das Brechungsvermögen von Wasser mit wachsender Konzentration von Molekülart I. Wenn also die Filtrationshemmungen durch Abfiltrieren der großen Moleküle I hervorgerufen wurden, dann mußte das filtrierte Wasser einen kleineren Brechungsindex aufweisen, als das unfiltrierte, destillierte Wasser. Zur Nachprüfung dieser Überlegung füllte man die eine Kammerabteilung mit filtriertem und die andere mit unfiltriertem, destilliertem Wasser. Dabei ergab sich tatsächlich eine Verschiebung des Spektrums um + 7 Teilstriche. Der Brechungsindex war also größer geworden. Wenn das einerseits bewies, daß das Wasser durch die Filtration optisch verändert worden war, so ergab sich andererseits, daß diese Veränderung nicht auf der Entfernung der Molekülart I beruhen konnte, die eine entgegengesetzte Wirkung ausgelöst haben würde. Trotzdem konnte aber diese Veränderung in direkter Beziehung zu den beobachteten Filtrationserscheinungen

¹⁾ HABER und LOEWE, *Z. angew. Chem.* **23** (1919), 1394.

²⁾ F. LOEWE, *Chem. Zentralbl.* **45** (1921), 405.

³⁾ TAMMANN, l. c., S. 15.

stehen. Es mußte dann entsprechend den bisherigen Ergebnissen bei der Filtration, nach welchen sich das filtrierte Wasser nach zweitägigem Stehen wieder so wie neues, unfiltriertes Wasser verhielt, die Rückbildung des früheren, inneren Aufbaues erwartet werden. Nach zweitägigem Stehen blieb die Verschiebung aber bestehen. Um eine Änderung des Brechungsindex des Wassers durch spurenweises Auflösen von Frittenmaterial bei der Filtration wie durch geringe Temperaturschwankung auszuschalten, wurde das Wasser künftig durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekochten, mit 15 Liter destilliertem, heißem Wasser gewaschenen, neuen Platin-Neubauertiegel filtrierte, in einer entsprechend vorbehandelten Platinschale aufgefangen und genau auf $18 \pm 0,1^\circ$ temperiert. Aber auch hierbei zeigte sich ein Unterschied von + 6 Teilstrichen zwischen filtrierte und unfiltriertem Wasser, der nach zweitägigem Stehen in der verschlossenen Kammer nicht zurückging. Eine weitere, durch Platintiegel filtrierte Probe gab ebenfalls + 7 Teile Ausschlag. Nun war ja durch kurzes Kochen das filtrierte Wasser ebenfalls wieder in den Zustand des unfiltrierten zurückzuführen. Jedoch gab auch diese, während 15 Minuten in einer Platinschale gekochte Probe (bei Kochen in Glas lösen sich Anteile desselben und geben ein falsches Bild) nach dem Temperieren eine noch größere Verschiebung um + 11 Teile. Es gelang dann aber nachzuweisen, daß der optische Effekt auf gelöste Gase zurückzuführen ist. Letztere setzen den Brechungsindex herab. Nun wird bei der Vakuumfiltration ein Teil der im Wasser gelösten Gase entfernt¹⁾, wodurch der Brechungsindex steigt. Destilliertes Wasser gegen das gleiche, nur 10 Minuten dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausgesetzte Wasser gibt im Interferometer schon so einen Ausschlag von + 8 Teilstrichen. Die Entfernung der Gase ist beim Kochen aber noch weitgehender und deshalb der Effekt ein noch größerer (+ 11). Nun war auch verständlich, daß die Verschiebung beim zweitägigen Stehen in der geschlossenen Kammer nicht zurückging. Andererseits folgt aber auch daraus, daß die optischen Ergebnisse in keinem genetischen Zusammenhang mit den beobachteten Filtrationserscheinungen stehen und die Theorie der großen Moleküle hier kaum weiterhelfen kann.

Wir neigen der Ansicht zu, daß es sich bei den Filtrationserscheinungen um eine ganze Reihe physikalischer, komplizierter

¹⁾ Papierfiltration gibt bei Wasser einen Ausschlag von + 2 T. und ein Platin-Neubauertiegel ohne Unterdruck + 3 T.

Vorgänge handelt, wobei weniger die Membran und filtrierte Flüssigkeit, als die beim Durchgang der Flüssigkeit bei letzterer wie bei der Membran erzeugten Polarisationen und Potentialdifferenzen maßgebend sind. Die Versuche werden fortgesetzt. Es ist beabsichtigt, daß molekular komplizierte Wasser durch Hg zu ersetzen und vor allem auch die Erscheinung bei Durchtritt von Gasen durch die verschiedenen Fritten zu untersuchen. Über analytische Studien¹⁾ und Abkürzung des Auswaschens von schleimigen Niederschlägen wie Aluminiumhydroxyd durch vorfiltriertes Wasser werden wir an anderer Stelle berichten.

¹⁾ *Z. analyt. Chem.*, im Druck; *Z. f. angew. Ch.*, im Druck.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Hochschule*, 23. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1927.

Zum Nachweis von unedleren Beimengungen in Goldblechen.

Von G. TAMMANN und O. LOEBICH.

Im folgenden sind vier Verfahren zum Nachweis von Beimengungen im Golde miteinander verglichen worden.

1. Die Anlaufprobe.
2. Die Einwirkung von Gold auf Bakterien.
3. Die Einwirkung von trockenem Joddampf.
4. Die Fällung von RaF durch Gold.

Von diesen vier Methoden ist die alte Anlaufprobe die unempfindlichste, ihr folgt die Einwirkung von Beimengungen des Goldes auf Bakterien. Weit empfindlicher ist die Einwirkung von trockenem Joddampf auf Gold. Bei allen untersuchten Goldproben konnte zum mindesten die Bildung von 10 Flecken auf 6 cm^2 Goldfläche bemerkt werden. Eine Fällung von RaF wurde auch bei Gold, dessen Oberfläche zuvor nach Möglichkeit gereinigt war, festgestellt. Von diesen Methoden ist die Einwirkung des Joddampfes dadurch ausgezeichnet, daß sie den Ort, an dem die Beimengungen oder Fremdkörper liegen, sichtbar macht.

Die Anlaufprobe.

Erhitzt man Goldlegierungen mit folgenden Beimengungen auf 600° , so beobachtet man auf den betreffenden Blättchen nach den unten angegebenen Zeiten die angegebenen Veränderungen der Oberfläche.

Tabelle 1.

Legierung		Zeit
0,132% Eisen . .	Grünrötliche Anlaufschicht	60 Min.
0,11 % Zinn . .	Rotbräunliche Anlaufschicht	60 "
0,112% Antimon .	Rötlicher Anlauf	20 "
0,118% Aluminium	Matt, mit mehreren Blasen	30 "
0,146% Tellur . .	Matter	20 "

Damit eine gleichmäßige Anlaufschicht auf der Goldoberfläche entsteht, muß die betreffende unedlere Komponente im Gold gelöst

sein. Eisen und Zinn werden von kristallisiertem Gold in größeren Mengen gelöst; die Löslichkeiten von Antimon, Tellur und Aluminium, sind unbekannt. Die Beimengung von Aluminium oder Tellur verursacht nur ein Mattwerden der Blättchen; bei mikroskopischer Betrachtung treten die Korngrenzen als schwarze Linien hervor.

Bei Goldproben mit sehr viel geringeren Beimengungen, Proben 1 bis 4¹⁾, die auf Bakterien nicht mehr giftig wirkten, konnte nach dreistündigem Erhitzen auf 600° eine Veränderung der Oberfläche nicht beobachtet werden. Eine genauere Grenze für die Empfindlichkeit der Anlaufprobe, deren Empfindlichkeit in hohem Grade von der Natur der Beimengung abhängt, ist nicht bestimmt worden.

Die Wirkung von Gold auf Bakterien.

MILLER²⁾ gab an, daß Gold auf Bakterien giftig wirkt; THIELE und WOLF³⁾ konnten eine solche Einwirkung nicht feststellen, ebenso MESSERSCHMIDT.⁴⁾ Diese widersprechenden Angaben sind wohl auf einen verschiedenen Gehalt von Beimengungen an der Oberfläche der benutzten Goldblättchen zurückzuführen. Bekanntlich nimmt Gold beim Bestreichen mit unedleren Metallen die galvanische Spannung des betreffenden unedleren Metalles an.⁵⁾ Putzt man also Gold mit einem Läppchen, mit dem unedlere Metalle zuvor gereinigt waren, so wäre das schon genügend, um der Oberfläche des Goldes Spuren von unedleren giftigen Metallen mitzuteilen. THIELE und WOLF sowie MESSERSCHMIDT, welche die zu untersuchenden Goldbleche zuvor mit Säuren behandelten, fanden wie erwähnt keine Giftwirkung. Aber auch adsorbierte Reinigungsmittel, wie Säuren und Kaliumcyanid, können, wie man aus folgenden Versuchen sieht, eine Giftwirkung des Goldes vortäuschen, wenn das zu untersuchende Gold zuvor nicht hinreichend lange mit Wasser gekocht wurde.

In eine Schicht vorschriftsmäßig hergestellter Nähragarlösung von 1 mm Dicke, die mit *Sarcina agilis* beimpft wurde, wurden verschiedene⁶⁾ Goldstreifen gebracht, so daß die obere Längskante des Streifens die Oberfläche der Nährlösung berührte. Die Bakterien keimten bei 35° aus und nach 20 Stunden waren ihre Kolonien gut

¹⁾ Über deren Herstellung vgl. S. 258; der Gehalt an unedleren Metallen betrug höchstens 0,05%.

²⁾ Zitiert in BEHRING, Desinfektionslehre (1913).

³⁾ *Arch. f. Hygiene* 34 (1899), 43.

⁴⁾ *Z. f. Hygiene* 82 (1916), 289.

⁵⁾ TAMMANN und WIEDERHOLD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 125 (1922), 67.

⁶⁾ Über die Herstellung dieser Goldproben vgl. S. 258.

sichtbar. Wenn der Streifen giftig wirkende Stoffe abgegeben hatte, so bildete sich ein kolonienfreier Hof um den Streifen, dessen Breite in folgenden Tabellen angegeben ist; wenn eine solche Abgabe nicht stattgefunden hatte, so berührten die Kolonien den Goldstreifen.

In den folgenden beiden Tabellen sind die Resultate der betreffenden Versuche nach Reinigung der Streifen angegeben.

Tabelle 2.
Streifen mit 40%iger Salpetersäure gereinigt.

Gold- probe Nr.	Mit kaltem Wasser gespült			Mit Wasser gekocht		
	Zahl d. Versuche	davon m. Hof	Hofbreite in mm	Zahl d. Versuche	davon m. Hof	Hofbreite in mm
1	9	2	2	9	0	0
2	3	1	1	10	0	0
3	4	0	0	10	0	0
4	—			4	0	0

Tabelle 3.
Streifen mit Cyankalium gereinigt.

Gold- probe Nr.	Mit kaltem Wasser gespült			Mit Wasser gekocht		
	Zahl d. Versuche	davon m. Hof	Hofbreite in mm	Zahl d. Versuche	davon m. Hof	Hofbreite in mm
1	13	3	1	10	0	0
2	4	2	2	10	0	0
3	6	3	1	10	0	0
4	—			4	0	0

Man ersieht, daß wenn nach der Behandlung mit Salpetersäure oder Kaliumcyanid die Streifen nur 10mal mit kaltem Wasser ab-
gespült werden, in 20 bis 30% der Versuche eine Giftwirkung ein-
tritt, daß aber, wenn die Streifen mit Wasser 10mal aufgekocht
waren, eine Giftwirkung nicht mehr eintritt.

Ein geringer Gehalt an Beimengungen des Goldes erzeugt in
den Kolonien von *Bacterium gossypii* und *Bacterium Brassicae*
breite Höfe, die 5- bis 10mal so breit sind als die Höfe, die bei
reinerem Gold in ungünstigen Fällen durch Adsorption des Reinigungs-
mittels entstanden.

Gold mit	Hofbreite, mm
0,112% Antimon .	10
0,146% Tellur. .	8

Wenn das Zusatzmetall mit dem Golde eine längere Misch-
kristallreihe bildet, so wirken die Legierungen mit mehr als 0,5 Mol Au
nicht giftig.

Die Einwirkung von trockenem Joddampf.

Bei der Einwirkung von trockenem Joddampf entstehen auf gewalzten Goldblechen Flecke. Ein Teil der Flecke kann durch Fremdkörper, die auf der Goldoberfläche liegen, ein anderer durch Beimengungen im Golde verursacht werden. Es ist nicht immer möglich, die Flecke der sie bedingenden Ursache nach zu unterscheiden.

Elektrolytisch auf Goldblech niedergeschlagenes Gold zeigt nach dreitägiger Behandlung mit trockenem Joddampf auf 6 cm^2 keinen Fleck. Dieses Blech wurde auf etwa die halbe Dicke ausgewalzt und nochmals 3 Tage in trockenen Joddampf gebracht, danach waren auf 6 cm^2 vier braune Flecke entstanden. Ein zweiter, elektrolytisch erzeugter Goldüberzug wurde schwach geschmirgelt, poliert und drei Tage der Einwirkung trockener, jodhaltiger Luft ausgesetzt; dabei entstanden 2 bis 3 Flecke pro 6 cm^2 .

Diese Versuche zeigen, daß die Flecke, die in trockenem Jod auf Goldblechen entstehen, von Fremdstoffen herrühren können, die beim Walzen oder Polieren in die Oberfläche des Bleches hineingepreßt werden.

Die untersuchten Goldproben waren in folgender Weise vorbehandelt.

1. Käufliches Feingold.
2. Dasselbe Feingold, einmal unter Borax umgeschmolzen.
3. Dasselbe Feingold, zweimal unter Borax umgeschmolzen.
4. Analysenreines Gold von der Gold- und Silber-Scheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim.

Die Goldproben wurden zu Blechen von 0,05 mm Dicke ausgewalzt und Stücke von 6 cm^2 Oberfläche in ungetrocknete oder in trockene mit Joddampf beladene Luft gebracht. Bei den Versuchen mit ungetrockneter Luft wurden Jodkristalle unter Glaswolle gebracht, auf welcher die Goldblättchen hochkant standen. Bei Versuchen in trockener Luft wurde zuerst 24 Stunden lang über die Blättchen trockene Luft geleitet und darauf 3 Tage lang trockene Luft, beladen mit Joddampf.

Bei den in folgender Tabelle mit *a* bezeichneten Versuchen waren die Blättchen nur mit Wasser und Methylalkohol gespült, bei den mit *b* bezeichneten waren sie zuerst mit Methylalkohol und dann mit Wasser je 1 Stunde gekocht und darauf $\frac{1}{2}$ Minute ge-
glüht worden. Die Zahl der Flecke, die nach dieser Vorbehandlung beobachtet wurden, sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 4.

Goldprobe Nr.	ungetrocknet		trocken	
	a	b	a	b
1	2000 kl.	7 kl.	9 gr. 200 kl.	60 kl.
2	25 mittl. 150 kl.	3 kl.	170 kl.	0
3	12 mittl. 2000 kl.	12 kl.	400 kl.	4 mittl. 50 kl.
4	2 gr. 100 kl.	15 kl.	300 kl.	10 kl.

Die großen Flecke haben einen Durchmesser > 1 mm, die mittleren etwa 0,1 mm, und die kleinen einen Durchmesser $< 0,05$ mm. Das Kochen mit Methylalkohol und Wasser verkleinert die Anzahl der Flecke ganz erheblich, aber bringt sie auch in trockener Luft nicht zum Verschwinden.

Es sind zwei Arten von Flecken zu unterscheiden; die kleinen sind braune, elliptische Scheibchen, öfters mit einem dunklen Punkt in der Mitte; die größeren sind heller braun und unscharf begrenzte Flecke oder Streifen. Diese verschwinden bei 250° und das unter ihnen liegende Gold ist nicht angegriffen, da es bei schiefer Beleuchtung ebenso reflektiert wie die andern Teile. Die kleinen braunen Flecke verschwinden erst bei 900° und unter ihnen ist das Gold angegriffen, da schief einfallendes Licht von den Teilen, die unter ihnen liegen, diffus reflektiert wird. Die bei 250° verschwindenden Flecke rühren her von Fremdstoffen auf dem Golde (zum Teil einem Verdampfungsrückstand des Methylalkohols), die von Jod hellbraun gefärbt werden. Bei nicht so sorgfältiger Reinigung der Bleche ist die Zahl der Flecke außerordentlich viel größer als in der Tabelle angegeben.

Während gegen die Einwirkung vieler Reagenzien, wie Salpetersäure und andere starke Oxydationsmittel, die Beimengungen durch das sie umgebende Gold geschützt sind, tritt eine solche Schutzwirkung gegenüber der Einwirkung von Jod für die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Atome nicht ein. Auf einer Kupfer-Goldlegierung mit 2% Kupfer entstehen bei 15° in feuchtem Joddampf zahlreiche dunkle Flecke¹⁾, und Kupfer-Goldlegierungen mit 13% Kupfer zeigen bei 15° in feuchtem Joddampf schon Anlauf-

¹⁾ TAMMANN u. W. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 271.

farben. Die Schutzwirkung tritt deshalb nicht ein, weil auf einem Blättchen, das sich in feuchtem Joddampf befindet, eine dünne Schicht einer Jodlösung sich bildet, die auch das Gold selbst etwas angreift; die Bedingungen der Schutzwirkung sind also in diesem Falle nicht erfüllt.

Vier Stunden in Wasserstoff bei 900° getemperte Bleche von Legierungen wurden zur Reinigung drei Stunden in kaltes Wasser gebracht, darauf drei Tage in trockenen Joddampf.

Legierung mit	Flecke pro 4 cm ² Oberfläche
0,132% Eisen . .	13 kl.
0,11 % Zinn . .	3 kl.
0,112% Antimon .	4 kl.
0,146% Tellur . .	0

Die Zahl der Flecke auf den Legierungen ist kleiner als auf den Goldproben 1. bis 4. Tellur reagiert mit Jod erst bei höherer Temperatur; daher sind keine Flecke zu erwarten. Da diese Legierungen härter sind als Feingold, werden an ihnen nach dem Walzen Fremdkörper weniger haften als an Blechen aus Feingold.

Durch das Walzen und Polieren werden sehr kleine Fremdkörper in die Goldfläche eingepreßt, die von ihr nachher auch durch Kochen mit Wasser sehr schwer zu entfernen sind. Diese Fremdkörper verursachen die gelbbraunen Flecke, die beim Erhitzen auf 250° verschwinden, ohne Spuren auf dem Goldblech zu hinterlassen. Aber auch die rotbraunen Flecke, die erst bei 900° unter Hinterlassung einer Spur auf dem Goldblech verschwinden, brauchen nicht von den Beimengungen im Golde herzurühren, sondern können ebenfalls durch Fremdkörper verursacht werden, die durch das Walzen in die Goldoberfläche gedrückt worden sind.

Die Fällung von RaF durch Gold.

Bekanntlich fällt ein Goldblech geringe Mengen von RaF aus saurer Lösung.¹⁾ Es fragt sich, ob diese Fällung dem reinen Gold eigentümlich ist und ob auf Grund der RaF-Fällung durch Gold geringe Beimengungen in demselben bestimmt werden können.

Weiche Goldbleche von zweimal 1 cm² wurden, nach Aufkochen mit Wasser und Methylalkohol, in je 2 cm³ der RaF-haltigen Lösung während einer Stunde auf 100° erhitzt. Nach Abspülen

¹⁾ TAMMANN und W. RIENÄCKER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 275. Dort ist die Literatur über die Fällung des RaF angeführt.

der Lösung und Trocknen der Bleche wurde die Änderung der Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskops in Skalenteilen/Minute durch diese Blättchen bestimmt. Die vier Goldproben waren dieselben, deren Herstellung auf Seite 258 angegeben ist.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der für beide Seiten des Goldblechs bestimmten Abfallsgeschwindigkeiten in Skalenteilen des Elektroskops angegeben.

Tabelle 5.

Goldprobe Nr.	Mit H ₂ O und CH ₃ OH gekocht	Mit 40 % iger HNO ₃ erhitzt	Mit konz. H ₂ SO ₄ gekocht
1	1,7	0,9	0,4
2	1,2	0,5	0,3
3	1,9	1,0	0,3
4	1,3	0,5	0,4

Die RaF-Lösung enthielt 0,25 Mol Schwefelsäure im Liter und war an Silbersulfat gesättigt. Durch ein Silberblech wurde aus ihr eine RaF-Menge gefällt, die einer Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops von 120 Skalenteilen pro Minute für jeden Quadrat-zentimeter Oberfläche entsprach.

Das mit Wasser gereinigte Blech hat also nur etwa 1 % der in der Lösung vorhandenen Menge RaF gefällt; durch 15 Minuten langes Erhitzen der Bleche mit 40 % iger Salpetersäure auf 100° nimmt die gefällte RaF-Menge auf etwa die Hälfte ab. Diese Abnahme könnte auf Spuren von Silber, die bei der Behandlung mit Wasser von der Oberfläche nicht entfernt wurden, zurückzuführen sein. In zwei Fällen hat die Behandlung mit Schwefelsäure bei 317° zu einer weiteren merklichen Verminderung der von den Goldblechen gefällten RaF-Mengen geführt.

Goldlegierungen mit geringem Gehalt an anderen Metallen fällten in einer Stunde unter sonst gleichen Bedingungen ungefähr dieselben RaF-Mengen, welche das nur mit Wasser gereinigte Gold fällt.

Tabelle 6.

Goldlegierung mit	Mittlere Abfallsgeschw. in Skalenteilen pro Minute
0,118 % Aluminium . .	2,7
0,132 % Eisen	1,8
0,11 % Zinn	2,4
0,112 % Antimon	0,7
0,146 % Tellur	1,0
0,01 % Silber	2,8

Durch Behandeln der Legierungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure sank ihr Fällungsvermögen auf 0,5 Skalenteile pro Minute. Das durch den Sauerstoff der Luft nicht angreifbare Silber verursacht eine etwa zehnmal größere Fällung von RaF als die Metalle, die Wasser zersetzen oder in feuchter Luft oxydiert werden. Doch ist die Zahl der RaF-Atome, welche durch die silberhaltige Legierung gefällt werden, nur 0,005 der Zahl der Silberatome auf 1 cm² der Oberfläche des Legierungsblättchens.

Eine Proportionalität der gefällten RaF-Mengen mit denen der Beimengungen, die im Golde enthalten sind, besteht nicht. Für Beimengungen, die Wasser zersetzen, oder sich in sauerstoffhaltigem Wasser leicht oxydieren, wäre es möglich, daß der größte Teil der Oberfläche vorhandenen unedlen Metallatome oxydiert wird, bevor er das RaF fällen kann.

Die Fällung von RaF durch weiches Gold ist zum größten Teil den Atomen unedlerer Beimengungen in den äußersten Netzebenen des Bleches zuzuschreiben, die das RaF aus seinen Lösungen verdrängen. Auch nach dem Kochen mit Säuren werden Goldbleche in RaF-haltigen Lösungen noch schwach radioaktiv; diese Fällung ist wohl auf Adsorption des RaF an Gold zurückzuführen und nicht darauf, daß bei 100° aus den tiefer gelegenen Netzebenen die unedleren Atome an die Oberfläche des Bleches diffundieren. Von zwei mit Schwefelsäure bei 317° vorbehandelten Blechen wurde das eine bei Zimmertemperatur, das andere bei 100° in die RaF-Lösung gebracht; nach einer Stunde war bei Zimmertemperatur viermal so viel RaF (1,9 Skt./Min.) gefällt worden als bei 100° (0,5 Skt./Min.). Wenn die Diffusion der unedleren Beimengungen im Golde die Ursache dieser Fällung wäre, müßte bei Zimmertemperatur sehr viel weniger RaF gefällt worden sein als bei 100°.

Zusammenfassend ist zu sagen:

1. Durch die Anlaufprobe ist Kupfer, Eisen, Nickel im Golde bis mindestens 0,1 % nachweisbar; edlere Metalle können auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden, aber auch unedlere, wie Aluminium, entziehen sich häufig dem Nachweis.

2. Die Bakterienmethode kann nur in denjenigen Fällen kleine Mengen giftig wirkender Metalle im Golde nachweisen, wenn diese Metalle nicht im Goldkristall gelöst sind. Kupfer und Silber, gelöst in Gold, wirken bis zu hohen Kupfer- und Silbergehalten, weil sie durch das Gold geschützt sind, auf Bakterien nicht giftig ein, obwohl Kupfer- und besonders Silbersalze starke Bakteriengifte sind.

3. Die Einwirkung von trockenem Joddampf weist nicht nur die im Gold vorhandenen Beimengungen nach, sondern ist sehr empfindlich gegen alle noch so kleinen Fremdkörper auf der Oberfläche des Goldes.

4. Die Fällung von RaF wäre eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Silber, wenn nicht reines Gold selbst schon geringe Mengen RaF adsorbierte. Unedlere Metalle werden durch diese Methode kaum nachgewiesen, da sie sich in der Goldoberfläche zu schnell oxydieren.

Herrn Dr. L. NOWACK von der Deutschen Gold- und Silber-Scheidungsanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, sind wir für die freundliche Überlassung von Material zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1927.

Illinium.

VON WILLIAM ALBERT NOYES.

Der kürzlich veröffentlichte Artikel von LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES¹⁾ bedarf einer kurzen Antwort. Beide Autoren geben zu, daß C. C. KIESS²⁾ und L. F. YNTEMA³⁾ den ersten Hinweis auf das Element Nr. 61 erhalten hätten, zugleich weisen aber beide darauf hin, daß die von KIESS und YNTEMA angegebenen Spektrallinien keinen entscheidenden Beweis liefern. Doch wenn dieser Beweis sich bestätigt, wie er es nach unserer Überzeugung tun wird durch die Bestimmung der Spektrallinien des reinen Stoffs, dann wird er auch überzeugend.

HARRIS, YNTEMA und HOPKINS waren die ersten Chemiker, die von ihrer Entdeckung genügend überzeugt waren, um ihre Resultate zu veröffentlichen.⁴⁾

Ihre Behauptung, daß sie das Element 61 entdeckt hätten, gründete sich auf folgende Beweise:

1. Die erwähnten Spektrallinien.
2. Die Konzentration von Illinium enthaltenden Erden, die Neodymium (Nr. 60) und Samarium (Nr. 62) enthielten.
3. Ein Absorption-Spektralband, das dem Illinium eigentümlich ist.
4. Die X-Strahlenspektren.

Professor ROLLA beansprucht die Priorität auf der Grundlage von Experimenten, über die er einen Bericht in versiegeltem Paket deponiert hat.

Es scheint, daß sie zu jener Zeit ihrer Resultate noch nicht genügend sicher waren, um sie zu publizieren.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 40.

²⁾ *Bureau St.* 1922, 442; 1923, 446.

³⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **46** (1924), 37.

⁴⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **48** (1926), 1585, 1594.

Urbana, Ill. U.S.A., University of Illinois.

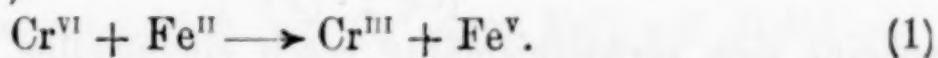
Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1927.

Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz.

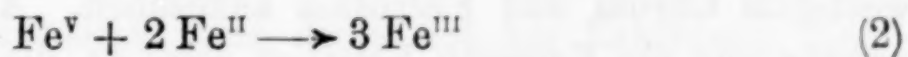
Von CARL WAGNER und WILHELM PREISS.

1. Bisherige Untersuchungen.

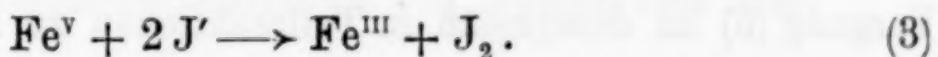
Von W. MANCHOT und O. WILHELMS¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Chromsäure auf Ferrosalz in Gegenwart von Jodid auch dieses zu Jod oxydiert wird, obwohl unter den gewählten Versuchsbedingungen sowohl Chromsäure und Jodid als auch Ferrisalz und Jodid nur sehr langsam miteinander reagieren. Es wurde gefunden, daß maximal 2 Äquivalente Jod auf 1 Äquivalent oxydiertes Ferrosalz entstehen. Diese Erscheinung einer induzierten Reaktion wurde dadurch gedeutet, daß das Ferrosalz durch Chromsäure zunächst zu einer Verbindung mit fünfwertigem Eisen oxydiert wird²⁾:



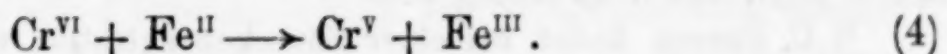
Durch diese können nun einerseits die vorhandenen Ferroionen oxydiert werden:



oder aber Jodionen zu Jod oxydiert werden:



Von R. LUTHER und seinen Mitarbeitern³⁾ wurde jedoch darauf hingewiesen, daß die angeführten experimentellen Tatsachen auch dahin gedeutet werden können, daß Chromsäure durch Ferrosalz zunächst zu einer Verbindung des fünfwertigen Chroms reduziert wird:

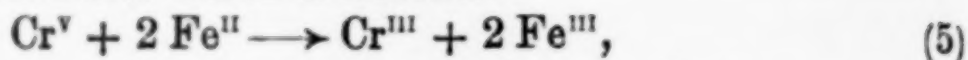


¹⁾ Ann. 325 (1902), 105.

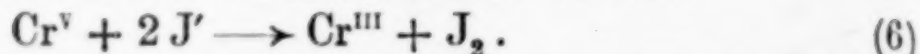
²⁾ Im folgenden wird die Wertigkeit von Chrom bzw. Eisen jeweils durch eine beigesetzte römische Zahl gekennzeichnet; die Zusammensetzung der dieser Wertigkeitsstufe entsprechenden Verbindung (Ions) soll offen gelassen werden; ebenso bleibt die Beteiligung von Wasser, Wasserstoffion oder Hydroxylion bei den angeführten Reaktionen zunächst offen.

³⁾ R. LUTHER und N. SCHILOW, Z. phys. Chem. 46 (1903), 777; R. LUTHER und T. F. RUTTER, Z. anorg. Chem. 54 (1907), 1.

Diese kann einerseits durch Ferrosalz:



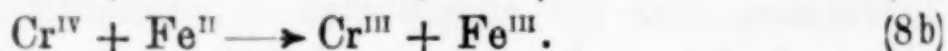
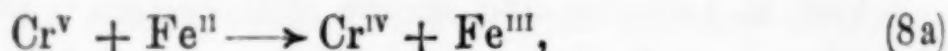
andererseits auch durch Jodid weiter reduziert werden:



Eine Entscheidung zugunsten einer Verbindung des fünfwertigen Chroms als Zwischenprodukt erlauben die kinetischen Untersuchungen über die Oxydation von Ferrosalz durch Chromsäure von C. BENSON.¹⁾ Hiernach ist die Reaktionsgeschwindigkeit, abgesehen von dem Einfluß der Wasserstoffionkonzentration, etwa proportional der Konzentration an Chromsäure²⁾, sowie dem Quadrat der Ferrosalzkonzentration und etwa umgekehrt proportional der Ferrisalzkonzentration. Da die Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalz nur durch Ferriion, nicht aber durch Chromsalz verzögert wird, muß Ferriion als primäres Reaktionsprodukt auftreten, damit aber nach Gleichung (4) auch fünfwertiges Chrom, worauf kürzlich C. WAGNER³⁾ hingewiesen hat. Die Verzögerung ist dadurch zu erklären, daß die primäre Reaktion (4) merklich umkehrbar ist, während Reaktion (5) bzw. die entsprechenden Teilreaktionen praktisch irreversibel verlaufen. Das Gleichgewicht von (4) mit der Gleichgewichtsbedingung⁴⁾:

$$\frac{[\text{Cr}^{\text{V}}] \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Cr}^{\text{VI}}] \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]} = K \quad (7)$$

scheint sich verhältnismäßig rasch einzustellen. Als der eigentlich zeitbestimmende Vorgang ist somit die Folgereaktion zwischen fünfwertigem Chrom und Ferrosalz anzusehen. An dieser kann jedoch primär nur ein Ferroion beteiligt sein, da die Gesamtreaktion nicht dritter, sondern zweiter Ordnung in bezug auf Ferroion ist. Der Vorgang (5) ist demgemäß in Teilreaktionen zu zerlegen. Als solche kommen in Betracht:



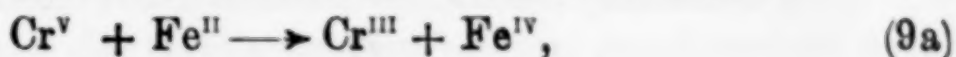
¹⁾ *Journ. phys. Chem.* 7 (1903), 1, 356; 8 (1904), 116; vgl. auch R. A. GORTNER, *Journ. phys. Chem.* 12 (1908), 632.

²⁾ C. BENSON findet bei einer Säurekonzentration von $n/600$ eine Proportionalität mit der 1,6^{ten} Potenz der Dichromatkonzentration; bei einer Säurekonzentration von $n/400$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon nahezu proportional der ersten Potenz. Diese soll angenommen werden, da auch die hier zu besprechenden Untersuchungen bei höheren Säurekonzentrationen ($n/50$ bzw. $n/25$) vorgenommen wurden.

³⁾ *Z. phys. Chem.* 113 (1924), 261.

⁴⁾ Die Gleichgewichtskonstante K , sowie die Geschwindigkeitskonstanten sind noch Funktionen der Wasserstoffionkonzentration; deren Einfluß soll erst später diskutiert werden.

Mit gleichem Recht kann man aber auch annehmen:



Wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (8a) bzw. (9a) mit k bezeichnet, so folgt für den Gesamtvorgang die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} = k \cdot [\text{Cr}^{\text{v}}] \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}] = k \cdot K \cdot \frac{[\text{Cr}^{\text{VI}}] \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]^2}{[\text{Fe}^{\text{III}}]}. \quad (10)$$

Mit abnehmender Ferrisalzkonzentration müßte ein Gebiet erreicht werden, in dem die Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion (4) zeitbestimmend wird, im Grenzfall also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den Konzentrationen an Chromsäure und Ferrosalz ist, aber unabhängig von der Konzentration an Ferrisalz. Dieses Gebiet ist nach den Versuchen von R. A. GORTNER¹⁾ der experimentellen Untersuchung kaum mehr zugänglich; auf Zusatz von Fluorid als Komplexbildner mit Ferroion verläuft die Reaktion so schnell, daß eine Messung nicht mehr angängig ist.

Schließlich sei noch auf die von C. BENSON²⁾ auf Grund ihrer kinetischen Untersuchungen entwickelten Anschauungen hingewiesen. Danach ist die Erscheinung der Induktion nicht durch die Einwirkung eines Zwischenproduktes (wie Cr^{v} oder Fe^{v}) auf Jodid zu erklären, sondern dadurch, daß ein Komplex aus Ferroion und Jodion (FeJ') oxydiert wird.³⁾ Da jedoch der hemmende Einfluß der Ferrisalze unerklärt bleibt, kann diese Art der Erklärung hier nicht zutreffen, wenn sie auch vielleicht in anderen Fällen zum Verständnis der Induktionserscheinungen von Nutzen sein mag.

2. Versuchsplan.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, weitere Folgerungen aus der Annahme von fünfwertigem Chrom als Zwischenprodukt zu prüfen. Hierzu erschien insbesondere die Untersuchung des Verhältnisses der oxydierten Ferrosalzmenge zur freigemachten Menge Jod günstig. Derartige Versuche sind schon von C. BENSON kinetisch durchgeführt worden, jedoch sind jene Versuchsbedingungen zu einer eingehenden Prüfung sehr ungünstig.

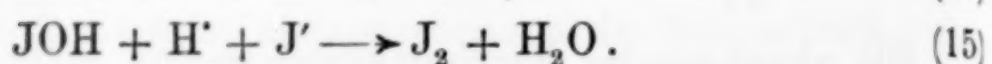
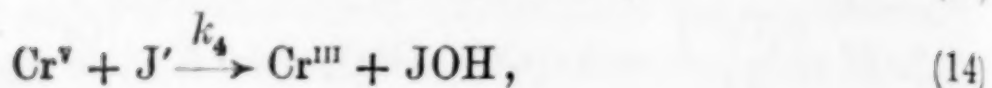
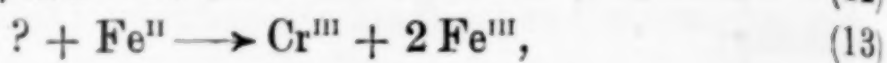
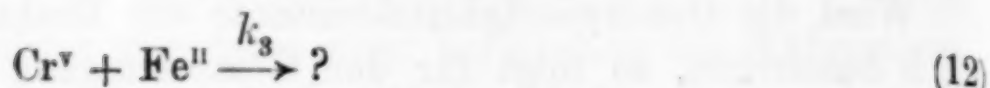
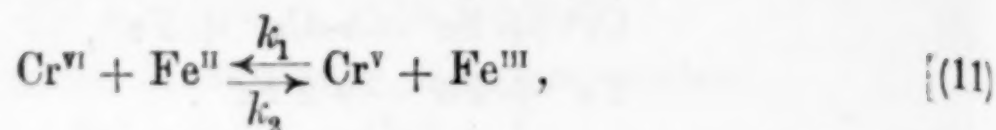
¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ Damit gleichbedeutend ist die Annahme einer trimolekularen Reaktion zwischen Chromsäure, Ferrosalz und Jodid, etwa nach der Gleichung:



Folgendes Reaktionsschema sei aufgestellt¹⁾:



Die Formulierung (11) bedarf nach der vorausgegangenen Diskussion keiner weiteren Begründung. Für die Reduktion des fünfwertigen Chroms durch Ferrosalz wird eine unbestimmte Formulierung im Sinne der Gleichungen (8a), (8b) bzw. (9a), (9b) gewählt. Wesentlich ist nur, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den ersten Potenzen der Konzentrationen an fünfwertigem Chrom und Ferrosalz ist und daß das zunehmende Zwischenprodukt Cr^{IV} oder Fe^{IV} nicht auf Jodion einwirkt, wie wenigstens zunächst angenommen werden soll. Der Mechanismus und die Geschwindigkeit der Folgereaktion (13) sind sodann ohne Belang. Auch die Reaktion (6) zwischen fünfwertigem Chrom und Jodion wird in zwei Stufen zerlegt, indem primär unterjodige Säure entstehen soll, wie es für eine größere Reihe von anderen Reaktionen nachgewiesen ist.²⁾ Eine primäre Reduktion zu vierwertigem Chrom unter Bildung von atomarem Jod bzw. dessen Anlagerungsprodukt an ein Jodion (Dijodion³⁾: J_2') erscheint wenig wahrscheinlich, kann aber nicht ohne weiteres widerlegt werden.

Auf Grund des durch die Gleichungen (11) bis (15) ausgedrückten Reaktionsschemas kann die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz in Abhängigkeit von den einzelnen Konzentrationen berechnet werden. Es sei angenommen, daß sowohl Ferrosalz als auch Jodid im Überschuß vorhanden sind, und daß Chromsäure unter den Versuchsbedingungen auf Jodid nicht einwirkt. Dann wird zunächst ein Drittel der in Form von Chromsäure bzw. Dichromat zugegebenen Oxydationsäquivalente ($= c$ pro Liter)

¹⁾ Die den einzelnen Pfeilen beigeetzten Größen $k_1, k_2 \dots$ sollen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sein; sie sind im allgemeinen noch von der Wasserstoffionkonzentration abhängig, da deren Einfluß zunächst unberücksichtigt bleiben soll.

²⁾ W. C. BRAY, *Z. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

³⁾ C. WAGNER, l. c.

lediglich zur Oxydation von Ferrosalz verbraucht [Reaktion (11)]. Der Rest von zwei Drittel der Oxydationsäquivalente, repräsentiert durch fünfwertiges Chrom, wird teils durch die Reaktion (12) teils durch die Reaktion (14) verbraucht. Die einzelnen Anteile dieser Reaktionen seien mit x und y , ausgedrückt in Äquivalenten in 1 Liter, bezeichnet. Insgesamt werden also $\left(\frac{c}{3} + x\right)$ Äquivalente Ferrosalz und y Äquivalente Jodid oxydiert. Die Summe beider muß gleich der zur Verfügung stehenden Oxydationsäquivalente sein:

$$\left(\frac{c}{3} + x\right) + y = c. \quad (16)$$

Für den Verlauf der Vorgänge (12) + (13) und (14) + (15) gelten folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 2 \cdot k_3 \cdot [\text{Cr}^{\text{v}}] \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}], \quad (17)$$

$$\frac{dy}{dt} = 2 \cdot k_4 \cdot [\text{Cr}^{\text{v}}] \cdot [\text{J}']. \quad (18)$$

Durch Division ineinander folgt:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}]}{[\text{J}']}. \quad (19)$$

Bei nicht zu großen Änderungen der Konzentrationen an Ferrosalz und Jodid kann die Differentialgleichung (19) integriert werden, indem für diese Konzentrationen entsprechende Mittelwerte $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{MW}}$ und $[\text{J}']_{\text{MW}}$ gesetzt werden:

$$\frac{x}{y} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{MW}}}{[\text{J}']_{\text{MW}}}. \quad (20)$$

Durch Kombination von (16) und (20) folgt:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{\frac{2}{3} \cdot c - y}{y} \cdot \frac{[\text{J}']_{\text{MW}}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{MW}}}. \quad (21)$$

Ist die Anfangskonzentration an Ferrosalz gleich a , diejenige an Jodid b , so ergibt sich für die Mittelwerte¹⁾:

$$[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{MW}} = a - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{c}{3} + x\right) = a - \frac{c - y}{2}, \quad (22a)$$

$$[\text{J}']_{\text{MW}} = b - \frac{y}{2}. \quad (22b)$$

¹⁾ Die Bindung von Jodion durch Jod zu Trijodion soll vernachlässigt werden, da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt.

Als nächste experimentelle Aufgabe ergibt sich, die Konstanz folgenden Ausdruckes zu prüfen:

$$\left(\frac{k_3}{k_4}\right) = \frac{\frac{2}{3}c - y}{y} \cdot \frac{b - \frac{y}{2}}{a - \frac{c - y}{2}}, \quad (23)$$

sowie dessen Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration zu untersuchen.

3. Versuchsergebnisse.

Um den Einfluß von sogenannten Elektrolyteffekten bzw. wechselnder Dissoziationsgrade auszuschalten, wurde die Reaktion im allgemeinen in Anwesenheit eines großen Überschusses eines indifferenten Elektrolyten (Kaliumchlorid) untersucht. Ein weiterer Vorteil der Zugabe von Kaliumchlorid besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ferriion und Jodion beträchtlich herabgesetzt wird. Nach Ablauf der Reaktion wurde sie noch durch Zugabe von Phosphorsäure als Komplexbildner mit Ferriion weiter vermindert.

Zunächst wurde durch eine Reihe von Vorversuchen festgestellt, daß Kaliumdichromat bei den benutzten Säurekonzentrationen mit Jodid innerhalb einer Minute nicht meßbar reagiert. Nach der gleichen Zeit ist aber die Oxydation des Ferrosalzes quantitativ.

Versuchsanordnung: Es wurden jeweils geeignete Mengen Kaliumchlorid, Salzsäure, Jodid, Ferrosalz und bei einigen Versuchen auch Ferrisalz zu einem Gesamtvolumen von 200 cm³ gemischt, durch Einstellen in Eis auf etwa 0° abgekühlt und 10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung unter lebhaftem Umschütteln einpipetiert. Nach einer Minute wurden 3 cm³ 25% iger Phosphorsäure zugegeben und das freigemachte Jod mit n/200-Natriumthiosulfatlösung titriert. Als Indicator diente eine Schicht Petroläther, in der sich Jod mit roter Farbe löst. Wegen des notwendigen Schüttelns ist diese Art der Titration zwar unbequem, doch ist der Äquivalenzpunkt bedeutend sicherer als mit Stärkelösung als Indicator zu erkennen. Die Versuchsergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

Versuchsreihe 1.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, [\text{HCl}] = 0,02, [\text{KJ}] = 0,002, [\text{FeCl}_2] = a, [\text{FeCl}_3] = 0.$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	19,65	0,359	0,0206	0,00740
0,004	15,90	0,330	0,0213	0,00701
0,006	14,20	0,282	0,0219	0,00616
0,008	12,50	0,273	0,0225	0,00614
0,010	11,90	0,238	0,0231	0,00551
0,012	10,90	0,232	0,0238	0,00550
0,015	10,15	0,208	0,0247	0,00515
0,020	8,90	0,192	0,0263	0,00505

Versuchsreihe 2.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, [\text{HCl}] = 0,02, [\text{KJ}] = 0,004, [\text{FeCl}_2] = a, [\text{FeCl}_3] = 0.$$

a	cm ³ n/200 Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	23,42	0,287	0,0206	0,00591
0,004	20,45	0,303	0,0213	0,00644
0,006	18,18	0,307	0,0219	0,00672
0,008	16,80	0,289	0,0225	0,00647
0,010	15,46	0,285	0,0231	0,00658
0,012	14,56	0,272	0,0238	0,00645
0,015	13,26	0,264	0,0247	0,00653
0,020	12,10	0,236	0,0263	0,00619

Versuchsreihe 3.

10 cm³ n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, [\text{HCl}] = 0,04, [\text{KJ}] = 0,002, [\text{FeCl}_2] = a, [\text{FeCl}_3] = 0.$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	22,80	0,163	0,0406	0,00662
0,004	19,70	0,165	0,0413	0,00682
0,006	17,10	0,175	0,0419	0,00732
0,008	15,60	0,166	0,0425	0,00707
0,010	14,60	0,155	0,0431	0,00669
0,012	13,10	0,163	0,0438	0,00713
0,015	11,70	0,162	0,0447	0,00723
0,020	10,50	0,147	0,0463	0,00678

Versuchsreihe 4.

10 cm³ n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, [\text{HCl}] = 0,04, [\text{KJ}] = 0,004, [\text{FeCl}_2] = a, [\text{FeCl}_3] = 0.$$

a	cm ³ n/200 Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	24,80	0,153	0,0406	0,00623
0,004	22,42	0,186	0,0413	0,00769
0,006	20,76	0,185	0,0419	0,00774
0,008	19,10	0,192	0,0425	0,00817
0,010	18,40	0,174	0,0431	0,00751
0,012	17,40	0,172	0,0438	0,00753
0,015	16,00	0,172	0,0447	0,00770
0,020	14,38	0,166	0,0463	0,00768

In den Versuchsreihen 1 bis 4 ohne anfänglichen Ferrisalz-zusatz ist die Konstanz der Ausdrücke (k_3/k_4) wenig befriedigend. Wie aus einem Vergleich der Ausdrücke (k_3/k_4) bei wechselnder Salzsäurekonzentration (0,02 in Versuchsreihe 1 und 2; 0,04 in Versuchsreihe 3 und 4) hervorgeht, scheinen die Werte umgekehrt proportional der Wasserstoffionkonzentration zu sein, soweit es die vorläufige Inkonzanz der einzelnen Reihen zu beurteilen erlaubt.

Infolgedessen wurden auch die Werte $[\text{H}^+] \cdot \left(\frac{k_3}{k_4}\right)$ berechnet. Für die Wasserstoffionkonzentration der Lösung ist nicht nur die als solche zugesetzte Menge Salzsäure in Rechnung zu setzen, sondern auch die überschüssige Salzsäure, die den Lösungen von Ferri-chlorid¹⁾ und Ferrochlorid²⁾ zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt worden war. Da die Änderungen der Wasserstoffionkonzentration durch den Reaktionsablauf im Verhältnis zur Anfangskonzentration nur geringfügig sind, kann mit dieser statt des eigentlich zu benutzenden Mittelwertes gerechnet werden. Die nunmehr berechneten Ausdrücke $[\text{H}^+] \cdot \left(\frac{k_3}{k_4}\right)$ zeigen eine etwas bessere Konstanz, trotzdem sind systematische Abweichungen unverkennbar. Sicher zu erkennen ist, daß eine wesentlich höhere oder niedrigere Potenz sowohl der Ferrosalz- wie der Jodidkonzentration als in der grundlegenden Differentialgleichung (19) bzw. in den vorhergehenden Gleichungen (17) und (18) nicht in Frage kommt. Probeweise vorgenommene Berechnungen mit der zweiten Potenz der Ferrosalz-

¹⁾ Zusammensetzung der benutzten Lösung: $[\text{FeCl}_3] = 1,00, [\text{HCl}] = 0,104$.

²⁾ Zusammensetzung der benutzten Lösung: $[\text{FeCl}_2] = 1,00, [\text{HCl}] = 0,313$.

bzw. der Jodidkonzentration bzw. beider Konzentrationen ergaben einen viel stärkeren Gang des der Formel (23) entsprechenden Ausdrucks.

Eine Änderung der Elektrolytkonzentration (vgl. Versuchsreihe 1, 5 und 6) ist ohne erheblichen Einfluß.¹⁾

Versuchsreihe 5.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 0,5, \quad [\text{HCl}] = 0,02, \quad [\text{KJ}] = 0,002, \quad [\text{FeCl}_2] = a, \quad [\text{FeCl}_3] = 0$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	[H']
0,002	20,70	0,285	0,0206
0,004	17,45	0,253	0,0213
0,006	15,30	0,236	0,0219
0,008	13,85	0,220	0,0225
0,010	12,60	0,213	0,0231
0,012	11,75	0,202	0,0238
0,015	10,65	0,192	0,0247
0,020	9,46	0,174	0,0263

Versuchsreihe 6.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,5, \quad [\text{HCl}] = 0,02, \quad [\text{KJ}] = 0,002, \quad [\text{FeCl}_2] = a, \quad [\text{FeCl}_3] = 0$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	[H']
0,002	19,65	0,359	0,0206
0,004	15,95	0,327	0,0213
0,006	13,90	0,296	0,0219
0,008	12,10	0,291	0,0225
0,010	11,00	0,275	0,0231
0,012	10,04	0,267	0,0238
0,015	9,25	0,243	0,0247
0,020	8,20	0,218	0,0263

¹⁾ Zur Theorie der Neutralsalzwirkung vgl. J. N. BRÖNSTED, *Z. phys. Chem.* 102 (1922), 169; vgl. ferner N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.* 108 (1924), 82; 118 (1925), 251; J. A. CHRISTIANSEN, *Z. phys. Chem.* 113 (1924), 35; J. N. BRÖNSTED, *Z. phys. Chem.* 115 (1925), 337.

Die Deutung des Neutralsalzeffektes lediglich mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Molekeln bzw. Ionen sowie des sogenannten kritischen Komplexes, wie sie in den vorstehend genannten Arbeiten durchgeführt wird, erscheint jedoch nur für verdünnte Elektrolytlösungen zulässig; vgl. insbesondere N. BJERRUM, l. c. 98/99. In konzentrierteren Lösungen kann auch die Aktivierungsenergie infolge der elektrischen Feldwirkung der benachbarten Ionen verändert werden. Dies gibt sich auch optisch durch eine Veränderung der Lichtabsorption bei größerem Elektrolytzusatz zu erkennen; vgl. u. a. H. VON HALBAN und L. EBERT, *Z. phys. Chem.* 112 (1924), 321; G. SCHEIBE, *Ber.* 59 (1926), 1321.

Zugabe von Ferrisalz sollte nach der Ableitung der Gleichung (23) ohne Einfluß sein. Die Versuchsreihen 7, 8 und 9 zeigen, daß dies nur teilweise der Fall ist. Eine Vermehrung der Ferrisalzkonzentration von 0,002 auf 0,005 ist belanglos (vgl. Versuchsreihe 7 und 8), jedoch sind die Ergebnisse deutlich verschieden von denjenigen, die ohne anfänglichen Ferrisalzzusatz erhalten wurden (vgl. Versuchs-

Versuchsreihe 7.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, \quad [\text{HCl}] = 0,02, \quad [\text{KJ}] = 0,002, \quad [\text{FeCl}_2] = a, \quad [\text{FeCl}_3] = 0,002$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	[H']
0,002	22,60	0,173	0,0208
0,004	18,40	0,213	0,0215
0,006	15,80	0,218	0,0221
0,008	13,92	0,218	0,0227
0,010	12,70	0,210	0,0233
0,012	11,45	0,212	0,0240
0,015	10,50	0,197	0,0249
0,020	8,80	0,196	0,0265

Versuchsreihe 8.

10 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, \quad [\text{HCl}] = 0,02, \quad [\text{KJ}] = 0,002, \quad [\text{FeCl}_2] = a, \quad [\text{FeCl}_3] = 0,005$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	[H']
0,002	23,35	0,135	0,0211
0,004	19,30	0,180	0,0218
0,006	16,50	0,194	0,0224
0,008	14,70	0,192	0,0230
0,010	13,00	0,200	0,0237
0,012	11,45	0,212	0,0243
0,015	10,45	0,198	0,0252
0,020	9,00	0,189	0,0268

Versuchsreihe 9.

100 cm³ n/50-Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 cm³ einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$$[\text{KCl}] = 1,0, \quad [\text{HCl}] = 0,04, \quad [\text{KJ}] = 0,002, \quad [\text{FeCl}_2] = a, \quad [\text{FeCl}_3] = 0,002$$

a	cm ³ n/200-Na ₂ S ₂ O ₃	k_3/k_4	[H']
0,002	23,40	0,133	0,0408
0,004	19,80	0,162	0,0415
0,006	16,95	0,180	0,0421
0,008	15,12	0,180	0,0427
0,010	14,20	0,165	0,0433
0,012	13,08	0,164	0,0440

reihe 1). Außerdem ist die freigemachte Menge Jod nur wenig abhängig von der Wasserstoffionkonzentration, wie ein Vergleich der Versuchsreihen 7 und 9 zeigt. Die Ausdrücke (k_3/k_4) zeigen daher sowohl innerhalb derselben Versuchsreihe als auch beim Vergleich verschiedener Versuchsreihen untereinander eine bessere Übereinstimmung als die (hier nicht mitgeteilten) Ausdrücke $[H'] \cdot (k_3/k_4)$. Größere Variationen in der Wasserstoffionkonzentration sind leider schlecht möglich. Bei kleinen Wasserstoffionkonzentrationen wird die Hydrolyse des Ferrosalzes störend, bei größeren Wasserstoffionkonzentrationen ist man nicht mehr sicher, daß Jodid nicht durch Chromsäure direkt oxydiert wird.

Da die Konstanz der Werte (k_3/k_4) in den ferrisalzhaltigen Lösungen besser ist als diejenige der Werte $[H'] \cdot (k_3/k_4)$ in Lösungen ohne Ferrisalzzusatz¹⁾, scheint in letzteren eine Störung anzunehmen sein. Auf Grund der nachfolgend angeführten Versuche erscheint es möglich, daß diese in einer Disproportionierung der Verbindung des fünfwertigen Chroms bei höheren Konzentrationen dieser Verbindung zu suchen ist, da eine größere Konzentration des Zwischenproduktes durch eine niedrigere Ferrisalzkonzentration gemäß Formel (7) begünstigt wird. Falls eine derartige Disproportionierung eintritt, muß die gebildete Jodmenge abnehmen. In Übereinstimmung hiermit sind die bei den einzelnen Versuchen der Versuchsreihen 7 und 8 verbrauchten Mengen Natriumthiosulfatlösung größer als bei den entsprechenden Versuchen der Versuchsreihe 1.

Auch die bessere Konstanz der Ausdrücke (k_3/k_4) in den Versuchsreihen ohne anfänglichen Ferrisalzzusatz, aber höherer Wasserstoffionkonzentration (Versuchsreihen 3 und 4) sowie die bessere Übereinstimmung mit den Werten der Versuchsreihen 7, 8 und 9 können in diesem Sinne erklärt werden. Hierfür kommen folgende Möglichkeiten in Frage: 1. Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (11) ist in dem Sinne von der Wasserstoffionkonzentration abhängig, daß eine höhere Wasserstoffionkonzentration eine Verminderung der Konzentration an fünfwertigem Chrom zur Folge hat. 2. Die Disproportionierung des fünfwertigen Chroms verläuft bei kleinerer Wasserstoffionkonzentration rascher. 3. Die Folgereaktionen (12) und (14) (Reaktionen des fünfwertigen Chroms mit Ferrosalz und mit Jodid) verlaufen bei größerer Wasserstoffion-

¹⁾ Es sei noch bemerkt, daß Versuchsfehler bei den ersten sowie bei den letzten Versuchen jeder Reihe den größten Einfluß haben. Dieser Umstand ist bei Beurteilung der „Konstanz“ entsprechend zu berücksichtigen.

konzentration rascher. Wahrscheinlich ist der Einfluß der Wasserstoffionkonzentration im Sinne einer Zurückdrängung der Disproportionierung durch das Zusammenwirken mehrerer der genannten Faktoren bedingt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Inkonstanz der Werte (k_3/k_4) in den Versuchsreihen 1, 2, 5 und 6 auf eine teilweise Disproportionierung des angenommenen Zwischenproduktes von fünfwertigem Chrom zurückgeführt werden kann. Dieser störenden Nebenreaktion wirken einerseits Erhöhung der Wasserstoffionkonzentration, andererseits Zusatz von Ferriion entgegen. Aus den Versuchsreihen 3, 4, 7, 8 und 9 ergibt sich eine befriedigende Konstanz der Werte (k_3/k_4) und damit ein Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsschemas. Gleichzeitig kann geschlossen werden, daß die Reaktionen (12) und (14) in demselben Maße von der Wasserstoffionkonzentration abhängen, da sich das Verhältnis ihrer Geschwindigkeitskonstanten hiervon unabhängig zeigt.

4. Über das Verhalten der Verbindungen des fünfwertigen Chroms.

Eine weitere Prüfung des angenommenen Reaktionsschemas sollte durch die Untersuchung der Reaktion einer geeigneten isolierten fünfwertigen Chromverbindung mit Ferrosalz-Jodid-Gemischen erfolgen. Als solche kommen vor allem die Verbindungen vom Typus $\text{MeCl} \cdot \text{CrOCl}_3$ (MeCl = Kaliumchlorid, Pyridinhydrochlorid, Chinolinhydrochlorid) in Frage, die von R. WEINLAND und seinen Mitarbeitern¹⁾ dargestellt wurden. Die von F. HEIN²⁾ dargestellten Phenylverbindungen eignen sich nicht, da die Lösung der organischen Bindung verhältnismäßig langsam und die Zersetzung nach verwickelter Reaktionsgleichung verläuft.

Die Chromsauerstoffverbindungen, die zwischen den Oxydationsstufen CrO_3 und Cr_2O_3 liegen, sind schließlich wohl als Chromichromate aufzufassen.³⁾

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen über das Verhalten von Pyridinium-oxotetrachlorochromanat zu Kaliumjodidlösungen bei verschiedenen Wasserstoffionkonzentrationen angestellt.

¹⁾ R. WEINLAND und F. FRIDRICH, *Ber.* 38 (1905), 3784; R. WEINLAND und M. FIEDERER, *Ber.* 39 (1906), 4042; 40 (1907), 2090.

²⁾ *Ber.* 54 (1921), 1905, 2708, 2727; F. HEIN und O. SCHWARTZKOPFF, *Ber.* 57 (1924), 8.

³⁾ Vgl. u. a. A. SIMON und Th. SCHMIDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 191.

1. 10 cm³ einer möglichst frisch bereiteten Lösung des Salzes $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ in Eisessig¹⁾ wurden unter lebhaftem Umschwenken in 100 cm³ einer kaliumjodidhaltigen 5%igen Natriumphosphatlösung ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) gegeben und nach einer Minute das freigemachte Jod mit n/200-Natriumthiosulfatlösung titriert²⁾, sodann die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum titriert.³⁾

Kaliumjodidmenge g	Verbrauch an n/200-Natriumthiosulfatlösung	
	1. Titration cm ³	Insgesamt cm ³
0,2	3,16	30,30
0,5	4,35	29,35
1,0	5,30	29,20
2,0	6,30	29,50
3,0	7,25	29,20

2. Wird die Lösung in Eisessig zunächst zu 60 cm³ etwa n/3-Schwefelsäure gegeben und diese Mischung sogleich unter lebhaftem Umschwenken zu einer Kaliumjodid-Natriumbicarbonatlösung gegeben, so wird Jod in meßbarer Menge überhaupt nicht frei gemacht.

3. 10 cm³ einer Lösung des Salzes $\text{CrOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ in Eisessig wurden unter lebhaftem Umschwenken in 200 cm³ einer Lösung einpipettiert, deren Gehalt an Kaliumchlorid 1,0 Mol/Liter, an Salzsäure 0,02 Mol/Liter betrug (entsprechend den Versuchen über die Einwirkung von sechswertigem Chrom auf Ferrosalz-Jodid-Gemische).

Konzentration an Kaliumjodid Mol/Liter	Verbrauch an n/200- Natriumthiosulfatlösung cm ³
0,004	1,75
0,008	2,15
0,06	5,55

In saurer Lösung wurde ein Gesamtverbrauch von 24,20 cm³ n/200-Natriumthiosulfatlösung gefunden. Intensive Rührung und

¹⁾ Als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen empfohlen von R. WEINLAND und F. FRIDRICH, l. c. Zur Entfernung reduzierender Verunreinigungen war der Eisessig mit Kaliumdichromat gekocht und sodann destilliert worden.

²⁾ Bei Zugabe von Verbindungen des sechswertigen Chroms wird unter diesen Bedingungen kein Jod frei gemacht.

³⁾ Das nachträgliche Ansäuern der Lösung liefert infolge des Gehaltes an Tetrathionat von der ersten Titration her nur angenäherte Werte für den Gesamtoxydationswert der Lösung.

Verwendung von Acetophenon¹⁾ als Lösungsmittel sowie Zugabe von festem Salz²⁾ brachten gleichfalls keine prinzipiellen Änderungen.

Diese Versuche bringen zunächst eine weitere Bestätigung dafür, daß die von R. WEINLAND und seinen Mitarbeitern dargestellten Salze tatsächlich als Verbindungen mit fünfwertigem Chrom anzusprechen sind. Sie können weder als Verbindungen mit sechs- und dreiwertigem Chrom noch etwa als Chloradditionsprodukte an Chromverbindungen aufgefaßt werden.³⁾

Weiterhin geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Disproportionierung dieser Verbindung des fünfwertigen Chroms zu solchen von sechs- und dreiwertigem Chrom in analytisch in Betracht kommenden Konzentrationen so rasch verläuft, daß eine rationelle Untersuchung der Einwirkung auf Ferrosalz-Jodid-Gemische nicht möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund einer eingehenden Diskussion der bisherigen Untersuchungen ist eine Verbindung des fünfwertigen Chroms als primäres Reduktionsprodukt bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalz anzunehmen.

2. Es wurde die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz in Abhängigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer untersucht. Die Versuche in Lösungen mit Ferrisalzzusatz stehen in Einklang mit dem auf Grund der bisherigen Untersuchungen aufgestellten Reaktionsschema [Gleichungen (11) bis (15)]. Die in Lösungen ohne Ferrisalzzusatz auftretenden Abweichungen können durch die Disproportionierung von fünfwertigem Chrom zu Verbindungen mit sechs- und dreiwertigem Chrom als Nebenreaktion bedingt sein.

3. Es wurde durch die Einwirkung von in Eisessig gelöstem Pyridinium-oxotetrachlorochromanat auf Kaliumjodidlösungen bei verschiedenen Wasserstoffionkonzentrationen ein weiterer Beweis für die Annahme der Fünfwertigkeit des Chroms in dieser Verbindung geliefert. In wäßriger Lösung verläuft die Disproportionierung zu sechswertigem und dreiwertigem Chrom außerordentlich rasch.

¹⁾ Als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke empfohlen von R. WEINLAND und M. FIEDERER, *Ber.* 40 (1907), 2090.

²⁾ Dieses löst sich sowohl in Eisessig als auch in Wasser nur sehr langsam.

³⁾ Es ist jedoch möglich, daß in den Eisessiglösungen des Pyridinium-oxotetrachlorochromanats bereits eine erhebliche teilweise Disproportionierung zu Verbindungen des sechswertigen und dreiwertigen Chroms stattgefunden hat.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1927.

Über den Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure.

VON CARL WAGNER.

1. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Oxalsäure.

Bei der kinetischen Untersuchung der Oxydation von Oxalsäure durch Chromsäure stellte K. JABLONZYNSKI¹⁾ fest, daß in Gegenwart eines Überschusses von Oxalsäure die Reaktion in bezug auf Chromsäure etwa erster Ordnung ist, daß jedoch im Anfangsstadium die Reaktion scheinbar autokatalytisch verläuft. Zunächst ist die Reaktionsgeschwindigkeit (gemessen an der Abnahme des durch die noch vorhandene Chromsäure freigemachten Jods) klein, wächst dann rasch an und nimmt allmählich entsprechend der Konzentrationsverminderung der reagierenden Stoffe wieder ab. Da durch einen Zusatz des bei dieser Reaktion entstehenden Chromsalzes die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich geändert wird, schloß K. JABLONZYNSKI, daß kein Fall von Autokatalyse vorliegen kann, sondern daß die Erscheinung auf der Anwesenheit eines bzw. mehrerer Zwischenprodukte in meßbarer Konzentration²⁾ beruhe, ohne allerdings solche direkt nachweisen zu können. Gemäß den Untersuchungen von R. LUTHER und N. SCHILOW³⁾ sowie von R. LUTHER und T. F. RUTTER⁴⁾ über Induktionserscheinungen bei Oxydationen durch Chromsäure nahm K. JABLONZYNSKI Verbindungen des fünfwertigen und des vierwertigen Chroms als Zwischenprodukte bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Oxalsäure an.

N. R. DHAR⁵⁾ hat neuerdings diese Reaktion ohne Kenntnis der Arbeit von K. JABLONZYNSKI untersucht. Der scheinbar autokatalytische Verlauf wurde hierbei nicht gefunden, was dadurch zu erklären ist, daß dem Anfangsstadium der Reaktion nicht genügende

¹⁾ Z. anorg. Chem. 60 (1908), 38.

²⁾ Es sei bemerkt, daß es zur Deutung des Reaktionsverlaufs genügt, nur ein Zwischenprodukt anzunehmen.

³⁾ Z. phys. Chem. 46 (1903), 777.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 54 (1907), 1.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 111 (1917), 707; Ann. de Chim. [9] 11 (1919), 130.

Beachtung geschenkt wurde. Eigene orientierende Vorversuche bestätigen den eigentümlichen Anfangsverlauf der Reaktion.

Weiterhin wurde auch der Weg gefunden, um das Zwischenprodukt direkt nachzuweisen und seiner Menge nach angenähert zu bestimmen. Eine Lösung von Chromsäure bzw. von Kaliumdichromat + Schwefelsäure gibt beim Einlaufenlassen in eine Natriumbicarbonat-Kaliumjodidlösung keine erkennbare Menge freies Jod, da durch überschüssiges Bicarbonat die Wasserstoffionkonzentration rasch so weit vermindert wird ($[H'] \sim 10^{-7}$), daß die Chromsäure bzw. ihre Ionen praktisch nicht mehr mit Jodid reagieren. Hingegen gibt das Reaktionsgemisch von Chromsäure + Oxalsäure beim Einlaufenlassen in Natriumbicarbonat-Kaliumjodidlösung merkliche Mengen freies Jod, das mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden kann. An Stelle von Bicarbonat kann man auch Acetat zum Wegfangen der Wasserstoffionen (bis $[H'] \sim 10^{-6}$) benutzen, doch ist es in diesem Falle zweckmäßig, die Chromsäure durch Ausfällen als Bariumchromat durch gleichzeitig zugesetztes Bariumsalz ebenfalls aus der Lösung zu entfernen, um eine Reaktion von Chromsäure bzw. ihren Ionen mit Jodid praktisch vollständig auszuschließen.

Versuchsanordnung. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 5 cm³ etwa 2n/1-Schwefelsäure, 10 cm³ n/5-Kaliumdichromatlösung, 10 cm³ etwa n/2-Oxalsäure und 5 cm³ Wasser, wurde nach 20 Minuten in nachstehend verzeichnete Abfanggemische unter lebhaftem Umschwenken einpipettiert und das hierbei freigemachte Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Abfanggemisch	cm ³ n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
30 cm ³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung . . .	0,50
30 cm ³ etwa n/1-Natriumacetatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung . . .	0,52

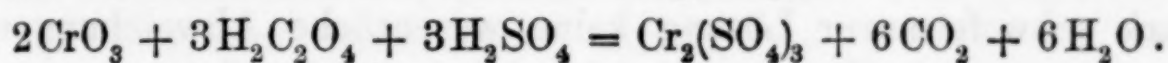
Die Abnahme des Gesamtoxydationswertes des Reaktionsgemisches betrug 47% bei einer Temperatur von 23° innerhalb der Reaktionszeit von 20 Minuten.¹⁾

Wurde das Reaktionsgemisch in 30 cm³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm³ Wasser einpipettiert und hierauf sofort Kaliumjodid hinzugegeben, so wurde Jod in meßbarer Menge nicht freigemacht.

¹⁾ Von der Mitteilung weiterer Versuche kann abgesehen werden, da diese nichts prinzipiell Neues bieten.

Aus dem zuletzt angegebenen Versuch geht hervor, daß das gebildete Zwischenprodukt in Abwesenheit von Jodid und bei niederer Wasserstoffionkonzentration sehr rasch quantitativ anderweitig reagiert. Hierdurch erscheint die Möglichkeit der Annahme von Perkohlensäure bzw. Wasserstoffsuperoxyd, wie sie bei der Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat vorkommen sollen¹⁾, ausgeschlossen, da diese eine größere Beständigkeit zeigen müßten. Auch konnte beim Schütteln des Reaktionsgemisches von Chromsäure und Oxalsäure mit Äther keine Blaufärbung (Perchromsäure aus Wasserstoffsuperoxyd + Chromsäure) beobachtet werden. Ebenso wenig wurde eine Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure erhalten, nachdem die infolge ihrer Eigenfarbe störende Chromsäure durch Fällung als Bariumchromat mittels Bariumchlorid und Natriumacetat entfernt worden war.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Reaktion genau der zu erwartenden stöchiometrischen Gleichung folgt:



Bei intermediärer Bildung von Perkohlensäure bzw. Wasserstoffsuperoxyd, vielleicht auch bei anderen Zwischenprodukten, wäre nämlich Sauerstoffentwicklung durch Reaktion mit Chromsäure und damit ein Mehrverbrauch an letzterer zu erwarten. Nimmt man Chromsäure im Überschuß, so verläuft die Reaktion gegen Ende außerordentlich langsam, indem sich die Oxalsäure durch Komplexbildung mit Chromion, z. B. unter Bildung von $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$, der vollständigen Oxydation entzieht. Nimmt man umgekehrt Oxalsäure im Überschuß, so wird zwar bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen die Chromsäure bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Tage quantitativ reduziert, aber es besteht die Schwierigkeit, die noch vorhandene Oxalsäure analytisch zu bestimmen, da diese teilweise als Komplex vorliegt und daher mit Permanganat nur sehr langsam reagiert. Der einzige Weg, der zum Ziel führte, war die Umsetzung in heißer, stark schwefelsaurer Lösung, wie sie kürzlich von K. TÄUFEL und C. WAGNER²⁾ zur oxydimetrisch-jodometrischen

¹⁾ G. VON GEORGIEVICZ und L. SPRINGER, *Monatsh. Chem.* 21 (1900), 419; A. SKRABAL, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 1; K. SCHRÖDER, *Z. öffentl. Chem.* 16 (1910), 270, 290; J. M. KOLTHOFF, *Z. analyt. Chem.* 64 (1924), 185; E. DEISS, *Z. angew. Chem.* 39 (1926), 664.

²⁾ *Z. analyt. Chem.* 67 (1925), 16. — Durch die oben erwähnte Komplexbildung der Oxalsäure mit Chromion, für die sich bei vielen anderen organischen Säuren analoge Vorgänge finden, wird auch verständlich, warum zur

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 168.

Bestimmung von Weinsäure und anderen organischen Stoffen angegeben wurde.

5 cm³ n/2-Oxalsäure wurden mit 5 cm³ n/1-Kaliumdichromatlösung und 15 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig vermischt. Durch die hierbei auftretende Temperatursteigerung auf 110—120° wird die Oxydation eingeleitet und durch viertelstündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad vervollständigt. Zur jodometrischen Bestimmung des Kaliumdichromatüberschusses wurde nach dem Abkühlen mit etwa 200 cm³ Wasser verdünnt, 10 cm³ etwa n/1-Kaliumjodidlösung hinzugefügt und das freigemachte Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Hierzu waren 25,26; 25,08; 25,12; 25,10 (im Mittel: 25,14) cm³ etwa n/10-Natriumthiosulfatlösung erforderlich, während nach deren Einstellung gegen die n/1-Kaliumdichromatlösung unter Annahme genau stöchiometrischer Umsetzung 25,12 cm³ erforderlich sein sollten. Aus der guten Übereinstimmung geht hervor, daß wenigstens in stark schwefelsaurer Lösung keine wesentliche Abweichung von der angenommenen Umsetzungsgleichung vorhanden ist.

Außer den von K. JABLONCZYNSKI angenommenen Zwischenprodukten könnte auch ein Komplex aus Chromsäure und Oxalsäure vorliegen. Unter anderem hat M. PRUD'HOMME¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Induktion bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Indigo durch Oxalsäure derartige Komplexe angenommen; die von ihm angeführten Gründe sind jedoch von W. P. JORISSEN und L. TH. REICHER²⁾ als nicht stichhaltig erkannt worden. Analoge Komplexe mit verschiedenen organischen Säuren sind z. B. bei den Elementen Molybdän, Wolfram und Uran bekannt, die in der sechsten Gruppe des periodischen Systems ihren Platz unter dem Chrom haben. Die beobachtete große Reaktionsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts gegenüber Jodid macht allerdings eine derartige Annahme wenig wahrscheinlich, da im allgemeinen eine derartige Komplexbildung die Reaktionsfähigkeit herabsetzt.

Die Diskussion über die verschiedenen Möglichkeiten für die Natur des beobachteten Zwischenprodukts ergibt somit, daß die von K. JABLONCZYNSKI gemachte Annahme von Verbindungen des fünf-

vollständigen Oxydation mittels Chromsäure so extreme Bedingungen wie eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 73 Gewichtsprozent erforderlich sind, obwohl die anfängliche Oxydation verhältnismäßig rasch und leicht erfolgt.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29 (1903), 306.

²⁾ Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 2 (1903), 431; Zbl. 1904, I, 81.

bzw. vierwertigen Chroms eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat. Im übrigen sei betreffs der Annahme von Komplexen des fünfwertigen Chroms als Zwischenprodukt in meßbarer Konzentration auf die nachfolgend beschriebenen Versuche mit Milchsäure verwiesen, wo diese Annahme auch auf anderem Wege geprüft werden konnte.

2. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Milchsäure.

Bei der Reduktion von Chromsäure durch Milchsäure läßt sich ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt auf analoge Art wie bei den Versuchen mit Oxalsäure nachweisen.

Versuchsanordnung. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 5 cm³ etwa n/1-Schwefelsäure, 10 cm³ n/5-Kaliumdichromatlösung, 5 cm³ etwa m/1-Milchsäure¹⁾ und 10 cm³ Wasser, wurde nach 10 Minuten in nachstehend verzeichnete Abfanggemische unter lebhaftem Umschwenken einpipettiert und das hierbei freigemachte Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Abfanggemisch	cm ³ n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
30 cm ³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	0,24
30 cm ³ etwa n/1-Bariumacetatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	0,84

Die Abnahme des Gesamtoxydationswerts des Reaktionsgemisches betrug 30% bei einer Temperatur von 19° innerhalb der Reaktionszeit von 10 Minuten.²⁾

Wurde das Reaktionsgemisch in 30 cm³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm³ Wasser einpipettiert und erst nachträglich Kaliumjodid hinzugegeben, so wurde Jod in meßbarer

¹⁾ Die benutzte Lösung war aus etwa 90%iger Handelsmilchsäure (D. A. B. 6) durch Verdünnen mit Wasser bereitet worden und die vorhandene Lactylmilchsäure durch 100 stündiges Erhitzen auf 90° praktisch vollständig hydrolysiert worden. Vgl. R. EDER und F. KUTTER, *Helv. chim. acta* 9 (1926), 355.

²⁾ Als primäres Reaktionsprodukt entsteht hierbei Acetaldehyd; vgl. BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. III, S. 273. Berlin 1921. Daneben wird aber auch Essigsäure gebildet; vgl. z. B. die quantitative Bestimmung der Milchsäure nach J. PÄSSLER [Collegium 1907, 388, 396; vgl. Zbl. 1908, I, 66, sowie *Z. analyt. Chem.* 47 (1908), 321], sowie nach K. HANSEN [*Biochem. Z.* 167 (1926), 58], die auf der quantitativen Oxydation der Milchsäure zu Essigsäure durch Chromsäure beruht. — Über die Kinetik der Reaktion zwischen Chromsäure und Milchsäure vgl. A. N. DEY und N. R. DHAR, *Z. Elektrochem.* 32 (1926), 586.

Menge nicht freigemacht. Wurde jedoch das Reaktionsgemisch in 30 cm³ etwa n/1-Bariumacetatlösung + 70 cm³ Wasser eingegossen und hierzu nach verschiedenen Wartezeiten 5 cm³ 10%ige Kaliumjodidlösung zugegeben, so wurde Jod freigemacht, dessen Menge durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bestimmt wurde. Es sei bemerkt, daß der Titrationsendpunkt nicht sonderlich gut zu erkennen war, da die Oxydation des Jodids einige Zeit dauerte und sich leicht eine Nachbläuung der als Indicator zugesetzten Stärke zeigte.

Wartezeit in Sekunden	cm ³ n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
—	0,70
10	0,60
30	0,65
60	0,40
120	0,25
300	0,10

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Zwischenprodukt in essigsaurer Lösung (Essigsäure-Natriumacetat-Puffergemisch: $[H^+] \sim 10^{-5}$) eine gewisse Beständigkeit hat, während es in etwa neutraler Lösung (Kohlensäure-Bicarbonat-Puffergemisch, $[H^+] \sim 10^{-7}$) sehr rasch verschwindet.

Über die Natur des Zwischenprodukts erlauben in diesem Falle folgende Versuche mit einer definierten Verbindung des fünfwertigen Chroms eine genauere Entscheidung. Werden 10 cm³ einer Lösung von Pyridinium-oxotetrachlorochromat ($CrOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$) in Eisessig¹⁾ (Gesamtoxydationswert gegenüber Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung 2,65 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung) in 50 cm³ etwa n/1-Bariumacetatlösung einpipettiert und hierzu sofort 5 cm³ 10%ige Kaliumjodidlösung gegeben, so wird zur Titration des freigemachten Jods nur ein Tropfen n/10-Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Wird die Kaliumjodidlösung erst nach 30 Sekunden zugesetzt, so ist nur eine leichte Verfärbung der als Indicator zugesetzten Stärke zu beobachten. Werden jedoch 10 cm³ der Lösung von Pyridinium-oxotetrachlorochromanat in Eisessig in 50 cm³ etwa n/1-Bariumacetatlösung + 10 cm³ etwa n/1-Milchsäure einpipettiert, so beträgt der Verbrauch an n/10-Natriumthiosulfatlösung bei sofortigem Kaliumjodidzusatz 0,35 cm³ und bei einer Wartezeit von 30 Sekunden 0,25 cm³. Zur Kontrolle wurde festgestellt, daß beim Einlaufenlassen einer Lösung von Chromsäure in Eisessig unter diesen Umständen auch bei Gegenwart von Milchsäure und sofortigem Zusatz von Kaliumjodid Jod nicht freigemacht wird.

¹⁾ Vgl. hierzu C. WAGNER und W. PREISS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 168 (1927), 265.

Diese Beobachtung führt zu der Annahme, daß sich bei der Reduktion von Chromsäure durch Milchsäure ein Zwischenprodukt bildet, das fünfwertiges Chrom enthält und das durch Komplexbildung mit Milchsäure vor der an und für sich sehr rasch verlaufenden Disproportionierung¹⁾ zu sechs- und dreiwertigem Chrom geschützt wird.²⁾

3. Die Reaktion zwischen Chromsäure und verschiedenen Reduktionsmitteln.

Ferner wurden die Reaktionen zwischen Chromsäure und verschiedenen anderen Reduktionsmitteln hinsichtlich der Möglichkeit des Nachweises eines Zwischenprodukts untersucht. Diese Versuche fielen lediglich bei Weinsäure positiv aus (über die Versuche mit Rhodanwasserstoffsäure vgl. weiter unten).

Versuchsanordnung. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 5 cm³ etwa 2n/1-Schwefelsäure, 10 cm³ n/5-Kaliumdichromatlösung, 10 cm³ etwa m/2-Weinsäure und 5 cm³ Wasser, wurde nach 10 Minuten in die nachstehend verzeichneten Abfanggemische unter lebhaftem Umschwenken einpipettiert und das hierbei freigemachte Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Abfanggemisch	cm ³ n/10-Na ₂ S ₂ O ₃
30 cm ³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	0,10
30 cm ³ etwa n/1-Bariumacetatlösung + 70 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	0,10

Die Abnahme des Gesamtoxydationswerts des Reaktionsgemisches betrug 57% bei einer Temperatur von 19,5° innerhalb der Reaktionszeit von 20 Minuten. Wurde das Reaktionsgemisch in 30 cm³ etwa n/1-Natriumbicarbonatlösung + 70 cm³ Wasser bzw. in 30 cm³ etwa n/1-Bariumacetatlösung + 50 cm³ Wasser einpipettiert und nachträglich Kaliumjodid hinzugegeben, so wurde Jod in meßbarer Menge nicht freigemacht.

Analoge Versuche mit Ameisensäure, mit Äthylalkohol und mit phosphoriger Säure als Reduktionsmittel fielen negativ aus.

4. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Rhodanwasserstoffsäure.

Die Reduktion von Chromsäure durch Rhodanwasserstoffsäure verläuft in schwefelsaurer Lösung scheinbar sehr rasch. Läßt man

¹⁾ Vgl. hierzu C. WAGNER und W. PREISS, l. c.

²⁾ Durch die Annahme eines relativ stabilen Komplexes aus fünfwertigem Chrom und Oxy Säuren dürften auch manche der von N. SCHILOW [Z. physikal. Chem. 42 (1903), 641] beschriebenen Versuche gedeutet werden können.

z. B. 10 cm³ n/5-Kaliumdichromatlösung unter lebhaftem Umschwenken zu einem Gemisch von 10 cm³ 20%iger Kaliumrhodanidlösung und 10 cm³ 20%iger Schwefelsäure aus einer Pipette zufließen, so zeigt sich lediglich an der Einflußstelle eine braune Mischfarbe der zu-
laufenden Kaliumdichromatlösung und der gebildeten Chromirhodan-
komplexe, während die übrige Flüssigkeit die reine Farbe des
Reaktionsprodukts zeigt (dichroitisch violett-weinrot-grünlich); diese
Farbe ändert sich auch während des Stehens nicht. Dennoch weist
die Flüssigkeit nach Beendigung der Mischung noch ein erhebliches
Oxydationsvermögen gegenüber Jodid auf, das allmählich zurückgeht.
Ferner wird auch Jod frei, wenn das Reaktionsgemisch in eine
Natriumacetat-Bariumchlorid-Kaliumjodidlösung einpipettiert wird.

Versuchsanordnung. 10 cm³ 20%iger Kaliumrhodanid-
lösung wurden zu einem Gemisch von 10 cm³ n/5-Kaliumdichromat-
lösung und 10 cm³ 20%iger Schwefelsäure gegeben. Nach einer
Minute wurden 25 cm³ hiervon unter lebhaftem Umschwenken in
die nachstehend angegebenen Abfanggemische unter lebhaftem Um-
schwenken einpipettiert und das freigemachte Jod mit n/10-Natrium-
thiosulfatlösung titriert.

Abfanggemisch	cm ³ n/10-Na ₂ S ₂ O ₅	
100 cm ³ Wasser + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	9,5	9,6 ¹⁾
150 cm ³ Natriumacetat(5 %)-Bariumchlorid(5 %)- lösung + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	6,3	7,0 ²⁾
100 cm ³ 5proz. Natriumbicarbonatlösung + 5 cm ³ 10proz. Kaliumjodidlösung	—	— ³⁾

Wurde das Reaktionsgemisch in Natriumacetat-Bariumchlorid-
lösung bzw. in Natriumbicarbonatlösung einpipettiert und hierzu sofort
Kaliumjodidlösung zugegeben, so trat kein freies Jod auf.

Weiterhin zeigte sich, daß der oxydierende Stoff aus dem
Reaktionsgemisch mit organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt
werden kann.

Versuchsanordnung. 10 cm³ gesättigte Kaliumdichromat-
lösung (etwa 10%ig), 10 cm³ 20%ige Schwefelsäure sowie 30 cm³

¹⁾ Die Titration von Jod wird in mineralsaurer Lösung durch die Gegen-
wart von Rhodanid nicht beeinträchtigt.

²⁾ Jod reagiert mit Rhodanid in Essigsäure-Acetat-Puffergemisch
([H⁺] ~ 10⁻⁵) verhältnismäßig langsam; der angegebene Thiosulfatverbrauch
ist als Näherungswert für das Oxydationsvermögen des Reaktionsgemisches
unter diesen Umständen aufzufassen.

³⁾ Jod reagiert mit Rhodanid in Kohlensäure-Bicarbonat-Puffergemisch
([H⁺] ~ 10⁻⁷) sehr rasch. Infolgedessen trat bei diesen Versuchen freies Jod
nur vorübergehend während des Einlaufens auf.

Chloroform wurden in einen Scheidetrichter gebracht¹⁾, 10 cm³ 20%ige Kaliumrhodanidlösung zugegeben und etwa eine Viertelminute kräftig durchgeschüttelt. Von der farblosen Chloroformschicht wurden etwa 20 cm³ unter Umschwenken in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung gegeben. Zur Bindung des freigemachten Jods waren etwa 20 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung erforderlich. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff sowie von Schwefelkohlenstoff zum Ausschütteln wurde erheblich weniger Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

Durch eine von E. SÖDERBÄCK²⁾ angegebene Reaktion wurde nachgewiesen, daß es sich hierbei um freies Rhodan (SCN)₂ handelt. Beim Schütteln der verschiedenen Auszüge mit Eisenpulver in Gegenwart von Äther tritt intensive Rotfärbung infolge Bildung von Ferrirhodanid ein. Auch färbt sich die Haut bei Berührung mit diesen Lösungen rot, wie ebenfalls E. SÖDERBÄCK als charakteristisch für freies Rhodan angibt.

Bei Anwendung von Äther als Ausschüttelungsmittel entsteht eine gefärbte Lösung, die anfangs aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod freimacht, sich aber rasch unter Abscheidung gelber Flocken (sog. Pseudoschwefelcyan) zersetzt.

Gleichzeitig enthält die ätherische Lösung auch Chrom, und dieses ist die Ursache ihrer Farbe. Nimmt man die Ausschüttelung einige Zeit nach der Zugabe der Kaliumrhodanidlösung vor, wenn das Oxydationsvermögen nahezu vollständig verschwunden ist, so erhält man Ätherauszüge, welche die von N. BJERRUM³⁾ beschriebene violett-weinrot-grünliche Färbung von ätherlöslichen komplexen Rhodan-Chromverbindungen⁴⁾ aufweisen. Vermischt man jedoch 10 cm³ gesättigte Kaliumdichromatlösung, 10 cm³ 20%ige Schwefel-

¹⁾ Beim Durchschütteln (vor der Zugabe des Rhodanids) färbt sich das Chloroform gelb infolge Aufnahme von Chromsäure. Nach der Zugabe von Rhodanid kann jedoch die Menge der in das Chloroform infolge Aufnahme von Chromsäure vernachlässigt werden, da die Reduktion der Chromsäure äußerst rasch verläuft. Die Chloroformschicht ist daher nach Zugabe des Rhodanids farblos. Analoges gilt auch für die Ausschüttelungen mit Tetrachlorkohlenstoff sowie Schwefelkohlenstoff.

²⁾ Ann. 419 (1919), 217.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 118 (1921), 131; 119 (1921), 38, 54, 179.

⁴⁾ Trirhodano-triaquochrom: $[\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{OH}_2)_3]$;

Tetrarhodano-diaquo-chromiassäure: $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{OH}_2)_2]\text{H}$,

Pentarhodano-aquochromiatsäure: $[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{OH}_2)]\text{H}_2$,

Hexarhodano-chromiatsäure: $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{H}_3$.

säure und 10 cm³ 20 % ige Kaliumrhodanidlösung miteinander in Gegenwart von 30 cm³ Äther, so ist die Farbe der ätherischen Schicht sehr viel dunkler als diejenige einer Ätherausschüttelung des gleichen Reaktionsgemisches, das vor der Zugabe des Äthers einige Zeit gestanden hat. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß außer freiem Rhodan auch noch eine reaktionsfähige Chromverbindung in der Ätherausschüttelung eines frisch hergestellten Reaktionsgemisches vorhanden ist. Eine Rhodanverbindung des dreiwertigen Chroms kann nicht in Frage kommen, da deren Umsetzungsgeschwindigkeit nach N. BJERRUM bei Zimmertemperatur viel zu gering ist.

Eine gewisse Analogie der äußeren Erscheinung wird beim Versetzen angesäuerter Molybdatlösungen mit Rhodanid beobachtet.¹⁾ Es tritt allmählich eine Rotfärbung auf, die beim Schütteln mit Äther großen Teiles in diesen übergeht, bei Molybdän jedoch im Gegensatz zum Chrom beständig ist; es handelt sich hierbei um eine Verbindung des fünfwertigen Molybdäns. Da das Molybdän in der sechsten Gruppe des periodischen Systems das dem Chrom nächst verwandte Element ist, liegt die Vermutung nahe, daß die beim Chrom beobachteten Erscheinungen ebenfalls auf einen Komplex der fünfwertigen Oxydationsstufe zurückzuführen sind. Die Möglichkeit, daß eine Verbindung des sechswertigen Chroms, etwa Chromylrhodanid: $\text{CrO}_2(\text{SCN})_2$, vorliegt, läßt sich jedoch nicht ausschließen.

Freies Rhodan als Oxydationsprodukt von Rhodanwasserstoffsäure bzw. Rhodanion wurde in wäßriger Lösung von N. BJERRUM und A. KIRSCHNER²⁾ beobachtet; seine Bildung bei der Elektrolyse von wäßriger Rhodanidlösung wurde von A. KERSTEIN und R. HOFFMANN³⁾ nachgewiesen. Lösungen von freiem Rhodan in organischen Lösungsmitteln, sowie freies Rhodan selbst hat E. SÖDERBÄCK⁴⁾ eingehend studiert. Neuere Arbeiten, insbesondere von H. P. KAUFMANN und Mitarbeitern, sowie von H. LECHER und Mitarbeitern haben sich mit den Reaktionen dieses Stoffes beschäftigt. Das intermediäre Auftreten von freiem Rhodan bei der Oxydation von

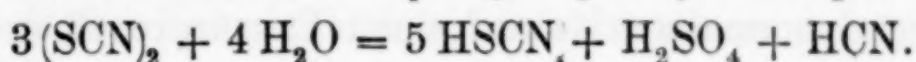
¹⁾ Vgl. R. ABEGG und FR. AUERBACH, Handbuch der anorganischen Chemie 4, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 543. Leipzig 1921.

²⁾ D. Kgl. Danske Vidensk. Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. [8] 5 (1918), 1.

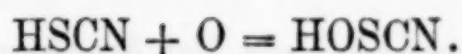
³⁾ Ber. 57 (1924), 491.

⁴⁾ l. c.

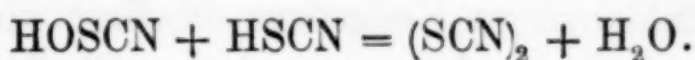
wäßriger Rhodanwasserstoffsäure durch Chromsäure und, wie hier mit erwähnt sei, auch bei der Oxydation mit Permanganat, bestätigt die von H. P. KAUFMANN und F. KÖGLER¹⁾ vertretene Ansicht, daß bei der Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure im allgemeinen zunächst freies Rhodan entsteht, das dann durch Hydrolyse Schwefelsäure und Blausäure als endgültige Oxydationsprodukte gibt²⁾:



Die Analogie mit den Halogenen³⁾ macht jedoch die Annahme wahrscheinlicher, daß Rhodan nicht unmittelbar gebildet wird, sondern daß in vielen Fällen primär unterrhodanige Säure entsteht; in schematischer Schreibweise:



Unterrhodanige Säure setzt sich sodann mit Rhodanwasserstoff zu freiem Rhodan um:



Letzteres ist sodann unter geeigneten Bedingungen nachweisbar.

5. Zur Deutung der Verzögerung der Reaktion zwischen Chromsäure und Ameisensäure bzw. Milchsäure durch Mangansalze.

Nach N. R. DHAR⁴⁾ wird die Oxydationsgeschwindigkeit von Ameisensäure durch Chromsäure durch Zusatz von Manganosulfat verzögert, und zwar wird die Reaktionsgeschwindigkeit (abgesehen von sehr kleinen Konzentrationen an Manganosulfat) auf ziemlich genau den dritten Teil herabgesetzt.⁵⁾ Unter der Annahme einer Verbindung mit fünfwertigem Chrom als Zwischenprodukt, das gemäß den vorhergehenden Untersuchungen allerdings nur in sehr kleinen Konzentrationen vorhanden sein könnte, erscheint folgendes

¹⁾ Ber. 58 (1925), 1553.

²⁾ N. BJERRUM und F. KIRSCHNER, l. c.; H. LECHER, M. WITTWER und W. SPEER, Ber. 56 (1923), 1104; H. P. KAUFMANN, Arch. d. Pharm. 263 (1925) 675. — Bei Einwirkung starker Oxydationsmittel im Überschuß entstehen auch Ammoniak und Kohlensäure an Stelle von Blausäure; diese können als Hydrolyseprodukte von zunächst entstandener Cyansäure aufgefaßt werden.

³⁾ Vgl. u. a. W. C. BRAY, Z. phys. Chem 54 (1906), 463.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 111 (1917), 707; Ann. de Chim. [9] 11 (1919), 120.

⁵⁾ Bei hohen Konzentrationen an Manganosulfat (0,36-normal) treten Abweichungen auf, die als Neutralsalzeffekt zu deuten sind; vgl. N. R. DHAR, l. c.

Reaktionsschema zur Deutung dieses eigenartigen Falles von negativer Katalyse möglich.¹⁾

Primärreaktion: $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{HCOOH} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{\text{V}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Normale Folgereaktion: $\text{Cr}^{\text{V}} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{Cr}^{\text{III}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Folgereaktion in Gegenwart von MnSO_4 (auf dem Umweg über höhere Oxydationsstufen des Mangans): $3 \text{Cr}^{\text{V}} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{\text{VI}} + \text{Cr}^{\text{III}}$.

Während normalerweise auf einen Primärprozeß drei Molekeln Ameisensäure oxydiert werden, wird in Gegenwart von Mangansulfat die Disproportionierung des Komplexes des fünfwertigen Chroms zur sechs- und dreiwertigen Oxydationsstufe beschleunigt, so daß im Grenzfall durch einen Primärprozeß nur eine Molekel Ameisensäure oxydiert wird.

Analoge Beobachtungen wie bei Ameisensäure haben A.N. DEX und N.R. DHAR²⁾ bei Milchsäure gemacht. Der Reaktionsverlauf ist hier jedoch weniger durchsichtig, da auch die Milchsäure stufenweise über Acetaldehyd zu Essigsäure oxydiert wird.

Bei der Oxydation anderer organischer Stoffe, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, wirken Manganosalze als positive Katalysatoren, da diese durch die höheren Oxydationsstufen des Mangans, die als intermediäre Zwischenprodukte direkt nachgewiesen werden können, leicht oxydiert werden, während gerade Milchsäure und Ameisensäure gegenüber den höheren Oxydationsstufen des Mangans verhältnismäßig reaktionsträge sind.

Zusammenfassung.

1. Bei der Oxydation von Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure sowie von Rhodanwasserstoffsäure durch Chromsäure entstehen reaktionsfähige Zwischenprodukte, die durch die Bildung von freiem Jod beim Einfließen des Reaktionsgemisches in kaliumjodidhaltige Bariumacetat- bzw. Natriumbicarbonatlösung nachgewiesen werden können.

2. Das bei der Reaktion zwischen Milchsäure und Chromsäure auftretende Zwischenprodukt hat in essigsaurer Lösung ($[\text{H}^+] \sim 10^{-3}$) eine gewisse Beständigkeit. Da die gleichen Erscheinungen beob-

¹⁾ Die Oxydationsstufe des Chroms ist durch eine beigesetzte römische Zahl gekennzeichnet; die Zusammensetzung der diesen Wertigkeitsstufen entsprechenden Molekeln bzw. Ionen, sowie die Beteiligung von Wasserstoffion, Wasser und Ameisensäure (letztere als Komplexbildner) soll offen gelassen werden.

²⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926), 586.

achtet werden, wenn eine Lösung von Pyridinium-oxotetrachlorochromanat in Eisessig zu einer Bariumacetatlösung + Milchsäure gegeben wird, ist anzunehmen, daß hier ein Komplex aus fünfwertigem Chrom und Milchsäure vorliegt. Der unmittelbare Nachweis des Zwischenprodukts gelingt, weil die Disproportionierung dieser Verbindung zu solchen von sechswertigem und dreiwertigem Chrom durch die Komplexbildung mit Milchsäure verzögert wird.

3. Die Analogie der Erscheinungen führt zu der Annahme, daß auch bei der Oxydation von Oxalsäure und von Weinsäure durch Chromsäure die nachgewiesenen Zwischenprodukte als komplexe Verbindungen des fünfwertigen Chroms aufzufassen sind.

4. Bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Rhodanwasserstoffsäure entsteht intermediär freies Rhodan.

5. Es wird eine Erklärung für die bei der Oxydation von Ameisensäure bzw. Milchsäure durch Chromsäure auftretende Reaktionsverzögerung durch Mangansalze (negative Katalyse) gegeben.

München, Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1927.

Über neuartige Mischkristalle. VII.

Von D. BALAREW.

Das System Eisenchlorid–Ammoniumchlorid.

Die meisten Autoren betrachten das System Eisenchlorid–Ammoniumchlorid als ein Mischkristallsystem¹⁾ bzw. als ein anomales²⁾, trotzdem noch ROOZEBOOM³⁾ bei der Untersuchung des Gleichgewichts Eisenchlorid–Ammoniumchlorid–Wasser (15°) einige Tatsachen festgestellt hat, die davon sprechen, daß dieses System einige Eigentümlichkeiten besitzt, die nicht den wahren Mischkristallsystemen eigen sind. Folgende Tatsachen führen uns dazu anzunehmen, daß wir in dem Falle ein Einschließen von Eisenchlorid in den NH_4Cl -Kristallen haben, das ganz analog dem Einschließen von verschiedenen Permanganaten und anderen Salzen in dem Inneren der BaSO_4 -Masse und einiger Sulfide in anderen Sulfiden⁴⁾ ist:

1. ROOZEBOOM und später RITZEL⁵⁾ haben beobachtet, daß bei ein und derselben Zusammensetzung der Mutterlauge die bei freiwilligem Abdampfen kristallisierenden festen Systeme einen FeCl_3 -Gehalt zeigen, der zu sehr schwankt bzw. von dem Übersättigungsgrad der Lösung zu sehr abhängt. Einige meiner Versuche mit den BaSO_4 -Systemen haben mir gezeigt, daß auch in diesen Systemen die Menge der eingeschlossenen fremden Salze bedeutend schwankt.

Es wurde bei möglichst gleichen Bedingungen durch freie Diffusion von $n/1$ BaCl_2 - und $n/1$ K_2SO_4 -Lösung bei einer äußeren Flüssigkeit von 5% KCl -Lösung das BaSO_4 niedergefällt und dasselbe bei gleichbleibenden Bedingungen getrocknet und analysiert. Die Analysen haben gezeigt, daß der K_2SO_4 -Gehalt dabei zwischen 2,29 und 2,68% schwankt.

¹⁾ O. LEHMANN, *Jahrb. f. Min.* 1915, II, 109; W. NERNST, *Theoret. Chem.* 1926, 126.

²⁾ G. BRUNI, *Feste Lösungen und Isomorphie* 1908, 64; W. EITEL, *Grundlagen der phys.-chem. Petrographie* 1923, 102.

³⁾ *Z. phys. Chem.* 10 (1892), 145.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 301; 162 (1927), 344; 163 (1927), 213; 165 (1927), 192; 168 (1927), 154.

⁵⁾ *Chemie der Erde* 1 (1915), 9.

2. Falls wir in dem System Eisenchlorid-Salmiak wirklich eine Capillarverteilung hätten, so müßte das feste System auch freies Wasser oder Mengen von der Mutterlauge enthalten, wie das der Fall ist bei den BaSO_4 -Systemen mit fremden Salzen.¹⁾ Angaben, die davon sprechen, finden wir in der Arbeit von ROOZEBOOM.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Mischkristallen, die reich an Eisenchlorid sind, findet ROOZEBOOM, daß sie aus NH_4Cl , $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und freiem Wasser — ungefähr ein Mol — bestehen.

Ich habe den Wassergehalt in dem bei verschiedenen Bedingungen kristallisierten reinen NH_4Cl bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß alle über CaCl_2 getrockneten und bei 95° eine halbe Stunde lang erhitzten Kristalle wasserfrei sind. In meinen früheren Beiträgen über neuartige Mischkristalle habe ich gezeigt, daß die BaSO_4 -Kristalle immer meßbare Mengen von Wasser enthalten. Diese Mengen stehen aber im Verhältnis zu der Menge der eingeschlossenen fremden Salze — bei der Verminderung der Menge der in BaSO_4 eingeschlossenen fremden Salze vermindert sich im allgemeinen auch der Wassergehalt. Übrigens müßten auch die reinen BaSO_4 -Kristalle wasserfrei sein.

3. RITZEL²⁾ hat festgestellt, daß, wenn man zu der $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ -Lösung Mengen von NaNO_3 , K_2SO_4 usw. zufügt, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$ -Kristalle entstehen, die frei von den letzten Salzen sind. Daraus schließt RITZEL, daß in dem Falle eine mechanische Einschließung von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{aq.}$ in den NH_4Cl -Kristallen ausgeschlossen ist, da dabei alle in der Mutterlauge aufgelösten Salze auch in den Kristallen gefunden werden müßten. Eine ähnliche Erscheinung habe ich bei der Auskristallisierung der BaSO_4 -Systeme beobachtet.

Es ist bekannt, daß aus BaCl_2 - und H_2SO_4 -Lösung ausgefälltes BaSO_4 immer BaCl_2 , HCl und H_2O enthält¹⁾, so daß in dem Innern der BaSO_4 -Masse sich auch das zweite von den Produkten der doppelten Umsetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ — das im Wasser aufgelöste gasförmige HCl — befindet.

Ich habe durch freie Diffusion von $n/1$ - BaCl_2 und $n/1$ - K_2SO_4 bei einer äußeren Flüssigkeit von 7% KCl - bzw. gesättigter KCl -Lösung (15°) das BaSO_4 gefällt. Es hat sich gezeigt, daß in beiden Präparaten sich kein Cl befindet. Kein Cl enthalten auch die BaSO_4 -Präparate, die unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen gefällt sind.

¹⁾ Vgl. meine früheren Beiträge über neuartige Mischkristalle.

²⁾ l. c.

Tabelle 1.

n/1-(NH ₄) ₂ SO ₄	n/1-BaCl ₂	bei einer äußeren Flüssigkeit von 1,7% NH ₄ Cl-Lösung				
n/1-(NH ₄) ₂ SO ₄	n/1-BaCl ₂	"	"	"	"	5% NH ₄ Cl-Lösung
n/1-(NH ₄) ₂ SO ₄	n/1-BaCl ₂	"	"	"	"	15% NH ₄ Cl-Lösung
n/1-Li ₂ SO ₄	n/1-BaCl ₂	"	"	"	"	11% LiCl-Lösung
n/1-Na ₂ SO ₄	n/1-BaCl ₂	"	"	"	"	Wasser

Übrigens zeigen diese meine Resultate, daß beim Fällen eines Alkalisulfats mit BaCl₂ in Anwesenheit auch von großen Mengen von Alkalichlorid ein BaSO₄ ausfällt, auf dessen inneren Wänden und zwischen ihnen nur die Moleküle des entsprechenden Sulfats adsorbiert bzw. eingeschlossen werden können. Die dabei anwesenden Alkalichloride werden bei dem Prozesse des Wachsens des Kristalls nicht eingeschlossen.

Bei einer schnellen Ausführung des Kristallisationsprozesses entstehen BaSO₄-Teilchen, die bedeutende Mengen von entsprechenden Chloriden enthalten. Mikroskopisch kann man aber sehen, daß bei diesen Bedingungen niedergefallte Teilchen mehr oder weniger deformiert sind und daß dabei in ihnen sichtbare mechanische Einschlüsse — Vakuolen — ähnlich den Vakuolen, die in der Fig. 2 b, c¹⁾ zu sehen sind — gebildet worden sind, welche zweifellos mit Mutterlauge gefüllt sind.

Ich habe ferner untersucht, ob in der BaSO₄-Masse zwei Alkalisulfate gleichzeitig adsorbiert werden können.

In eine Lösung, die KCl und NH₄Cl enthält, lasse ich n/1-BaCl₂- und n/1-K₂SO₄-Lösung frei diffundieren. Ein Liter der äußeren Flüssigkeit enthält

Nr.	KCl in g	NH ₄ Cl in g
1	15	10
2	15	30
3	10	100
4	5	30
5	5	60

Die getrockneten Präparate wurden in einem geschlossenen System eine Stunde lang bis zur schwachen Rotglut in einem Luftstrom erhitzt. Es wurde dabei untersucht, ob aus dem gegebenen Präparat sich NH₃ und SO₂ entwickelt. Die Analysen haben gezeigt, daß nur das Präparat 5(NH₄)₂SO₄ enthält.

Das calcinierte Präparat 2 wurde analysiert — es enthält 2,75% K₂SO₄.

Das Präparat 5 gibt bei der Calcinierung 2,24% H₂O und (NH₄)₂SO₄ Verlust, die zurückgebliebene Masse enthält 1,73% K₂SO₄.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 69.

Übrigens zeigen diese meine Versuche, daß bei Anwesenheit von KCl und NH_4Cl , bis zu einer gegebenen Grenze der NH_4Cl -Konzentration, die inneren Oberflächen des gefällten BaSO_4 nur das eine Sulfat — K_2SO_4 — adsorbieren.

Endlich habe ich die Formen der Teilchen — Skelette, Prismen, Verwachsungen — mikroskopisch untersucht, die bei einem stromweisen Niederfällen von BaSO_4 entstehen. Diese Untersuchungen haben die in diesem Punkt (3) gemachten zwei Schlußfolgerungen vollkommen bestätigt.

So fällt man stromweise mit BaCl_2 - eine H_2SO_4 -Lösung, die Mengen von KCl enthält. Es entstehen Teilchen nur von zwei Formen, nämlich *a*, Fig. 1 und *a*, Fig. 2.¹⁾ Je größer die Menge des KCl ist, desto größer ist die Zahl der Teilchen mit Form *a*, Fig. 1. Diese Zahl kann bis 96% von allen Teilchen steigen. Dabei entstehen außer diesen zwei Formen von Teilchen keine solchen, die eine intermediäre Form besitzen. Da bei Abwesenheit von KCl bei den angegebenen Bedingungen nur Teilchen der Form *a*, Fig. 2 ausfallen, so ist es klar, daß die Teilchen der Form *a*, Fig. 1 nur K_2SO_4 enthalten, während die Teilchen der Form *a*, Fig. 2 BaCl_2 und HCl in ihrem Innern eingeschlossen hatten.

Bei dem stromweisen Niederfällen einer H_2SO_4 -Lösung mit BaCl_2 in Anwesenheit von NH_4Cl oder von kleinen Konzentrationen von CaCl_2 , bekommt man einen Niederschlag, der nur aus Teilchen mit der Form *a*, Fig. 2¹⁾ und Form *a*, Fig. 3¹⁾ besteht. Die Zahl der Teilchen der zweiten Form steigt bei der Steigerung der Konzentration des NH_4Cl bzw. des CaCl_2 in der Lösung. Auf den inneren Oberflächen dieser Teilchen sind also nur $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - bzw. CaSO_4 -Moleküle adsorbiert.

Veranlaßt durch die oben aufgestellten Resultate und Beobachtungen, werde ich in einem speziellen Beitrag untersuchen, ob die oben gemachten Schlußfolgerungen bezüglich der Adsorption von K_2SO_4 in Anwesenheit von Molekülen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf den inneren Oberflächen des BaSO_4 für die Adsorption aller polargebauten, in Wasser aufgelösten Salze auf der Oberfläche eines anderen polargebauten festen Salzes Geltung haben.

Die mikroskopische Untersuchung der Teilchen von dem Versuch 5 (S. 294) hat gezeigt, daß bei den Bedingungen des Versuches erstens

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 70.

regelmäßige Prismen Form C, Fig. 1 VI. Beitrag ausgefallen sind, die bei dem weiteren Wachsen von einer deformierten Masse bedeckt sind. Die Prismen enthalten wahrscheinlich nur K_2SO_4 , die deformierte Masse auch $(NH_4)_2SO_4$.

4. ROOZEBOOM hat beobachtet, daß die Mischkristalle $NH_4Cl \cdot FeCl_3 \cdot 7H_2O$ fast ausnahmslos mehr oder weniger doppelbrechend sind. Läßt man diese jedoch längere Zeit bei Zimmertemperatur liegen, sowohl zum Trocknen als auch in ihrer Mutterlauge, so verlieren sie langsam die Doppelbrechung, und nach einigen Tagen ist diese nicht mehr wahrnehmbar. Hierbei tritt nur eine unbedeutende Trübung auf. Erwärmt man sie, so verlieren sie die Doppelbrechung sehr schnell.

Diese Tatsachen können nach ROOZEBOOM sehr schwer durch die Annahme erklärt werden, daß ein doppelbrechendes Eisenchloridhydrat zuerst zusammen mit dem NH_4Cl kristallisiert, das beim Erwärmen schmilzt und bei Abkühlung zwischen den Salmiakpartikelchen kristallisiert. Die optischen Anomalien in dem Fall stehen nach ROOZEBOOM in Zusammenhang mit den inneren Spannungen der Kristalle.

Ich habe die Systeme $BaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$, $BaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$, $BaSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ optisch untersucht. Es hat sich gezeigt, daß diese Systeme sich optisch ganz analog dem System $NH_4Cl \cdot FeCl_3 \cdot 7H_2O \cdot H_2O$ verhalten. So fallen auch diese Systeme als Mischungen von isotropen und anisotropen Prismen aus. Beim Erwärmen gehen die anisotropen Prismen ohne Veränderung ihrer äußeren Formen aber bei schwacher Trübung in isotrope über. In dem Falle finden sicher Veränderungen statt, die eine homogene unregelmäßige Verteilung der Partikelchen der Kristallgebäude verursachen, welche Veränderungen eine scheinbare Isotropie der Prismen bestimmen.

Das in den Kristallen eingeschlossene Wasser spielt dabei zweifellos eine Rolle, vielleicht auch die Größe der Kriställchen, aus welchen die Prismen gebaut sind.

Aus allem bis jetzt Aufgestellten folgt, daß die Natur des Systems Eisenchlorid-Ammoniumchlorid ganz analog der Natur des Systems $BaSO_4$ mit fremden Sulfaten ist. Die weitere Erklärung der Natur dieser Systeme soll also zusammen erfolgen.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1927.

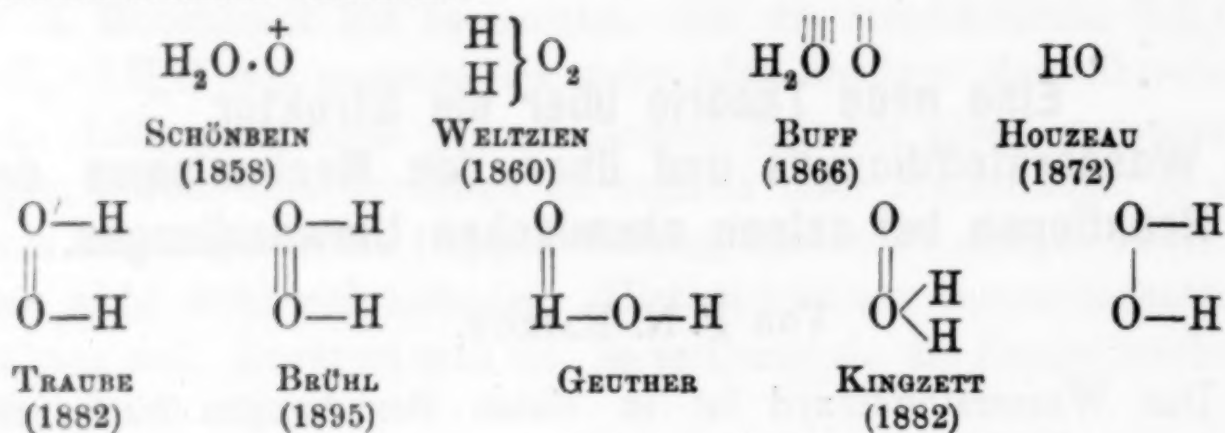
Eine neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen.

Von P. N. RAIKOW.

Das Wasserstoffdioxyd ist in vielen Beziehungen eine sehr interessante Verbindung: Es ist ein Bestandteil unserer Atmosphäre, findet sich in den tierischen Flüssigkeiten¹⁾, bildet sich bei jeder Oxydation mit molekularem Sauerstoff bei Anwesenheit von Wasser und besitzt manche ungewöhnlichen Eigenschaften. Z. B. wirkt es ebenso oxydierend als auch reduzierend, es zerfällt von selbst unter Entbindung der Hälfte seines Sauerstoffs unmittelbar in molekularem Zustand, andererseits aber, da es auch stark oxydierend wirkt, wird in solchem Falle sein Sauerstoff in nascierendem Zustand freigemacht, es wird von verschiedenen Körpern ebenso positiv als auch negativ katalytisch beeinflusst. Es findet Anwendung ebenso in der Medizin als auch in der Technik. Alles das weckt das Interesse für das Wasserstoffdioxyd nicht nur bei den Chemikern, sondern auch bei den Physikern und den Physiologen, weshalb man während mehr als ein Jahrhundert zahlreiche Untersuchungen über diesen Körper angestellt hat, welche schon eine ansehnliche Literatur bilden. Trotzdem sind unsere Kenntnisse über diesen nach Zusammensetzung und Molekulargröße überaus einfachen Körper noch ziemlich unvollständig und unsicher. Es fehlt allerdings nicht an Theorien, welche das Verhalten des Wasserstoffdioxyds auf Grund seiner Struktur erklären wollen, es ist aber bisher keine unter denselben, die sich einer allgemeinen Zustimmung seitens der Chemiker erfreut, wohl deshalb, weil unsere Kenntnisse über die Struktur dieser Verbindung noch nicht zufriedenstellend sind.

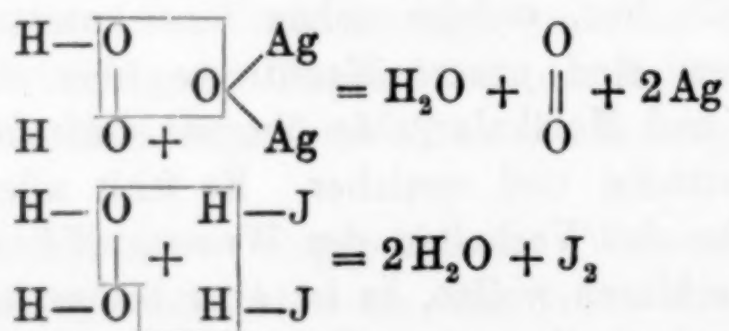
¹⁾ Das Vorhandensein von Wasserstoffdioxyd im tierischen Organismus wird allerdings von manchen Seiten bezweifelt. In der OPPENHEIMER'schen Chemie (1923) steht darüber folgendes: „ H_2O_2 ist sehr wahrscheinlich eine biologisch höchst wichtige Substanz, aber ihre Rolle ist um so weniger klar, als es trotz aller Bemühungen bisher niemals in lebenden Geweben nachgewiesen worden ist“.

Wie sich im Laufe der Zeit die Ansichten der Chemiker über die Struktur des Wasserstoffdioxyds geändert haben, läßt sich aus der folgenden Zusammenstellung der wichtigeren bisher vorgeschlagenen Strukturformeln ersehen:



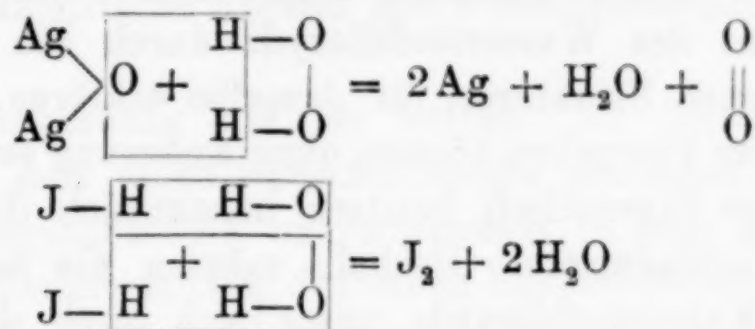
Von denselben ist jetzt die letzte Formel $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ am meisten im Gebrauch, doch findet auch die vorletzte Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ nicht

selten Anwendung seitens vieler Chemiker. Jede der beiden Formeln besitzt aber für sich allein neben guten Seiten auch nicht unbedeutende Mängel. So z. B. nehmen die Anhänger der symmetrischen Strukturformel mit SCHÖNBEIN an, daß das eine Sauerstoffatom des Wasserstoffdioxyds bedeutend labiler als das zweite gebunden ist, infolgedessen dasselbe leicht von dem Molekül sich lostrennt und ebenso die Reduktionen als auch die Oxydationen mit dem Wasserstoffdioxyde vollzieht:



Da aber bei der völligen Symmetrie des Moleküls und bei der absolut identischen Lage der beiden Sauerstoffatome in demselben eine ungleiche Stabilität derselben unglaublich ist, und da eine solche entgegengesetzte Wirkung eines und desselben Sauerstoffatoms unannehmbar ist, wird die obige Erklärung von vielen Anhängern der symmetrischen Formel nicht anerkannt. Deshalb nehmen sie mit TRAUBE an, daß die Reduktion von den beiden labil gebundenen Wasserstoffatomen bewirkt wird, während bei der

Oxydation mit Wasserstoffdioxyd derselbe in zwei Hydroxylgruppen zerfällt, die sich mit dem zu oxydierenden Körper verbinden und ihn oxydieren:



Diese beiden so verschiedenen Erklärungen der Oxydations- und Reduktionsvorgänge mit dem Wasserstoffdioxyde kommen auch in der neuesten chemischen Literatur vor.

Gegen die asymmetrische Formel wird unter anderem eingewendet, daß sie die reduzierende Wirkung des Wasserstoffdioxyds ebenso wie seine Bildung aus molekularem Sauerstoffe und naszierendem Wasserstoffe nicht zu erklären imstande ist usw.

Die Tatsache, daß man noch heute mit gleichem Rechte nach Belieben entweder die symmetrische oder die unsymmetrische Strukturformel dem Wasserstoffdioxyde zuerteilt, beweist deutlich, daß keine derselben imstande ist, allein die Tatsachen, zu deren Erklärung sie geschaffen worden ist, so befriedigend zu erklären, daß sie unentbehrlich wird.

Wenn man aber bedenkt, welche unvergleichlich kompliziertere Strukturfragen gegenwärtig die Chemie mit Erfolg zu lösen imstande ist, so drängt sich unwillkürlich die Frage auf nach den Ursachen, welche die Bestimmung der Struktur einer so überaus einfachen Verbindung, wie das H_2O_2 ist, erschweren.

Die Hauptursache dafür ist sicher der Umstand, daß die Anhänger der beiden Strukturformeln einen prinzipiellen Fehler durch die Annahme begehen, daß das H_2O_2 nach zwei ganz entgegengesetzten Weisen, z. B. oxydierend und reduzierend, ohne eine Strukturänderung funktionieren kann.¹⁾ Eine solche Annahme widerspricht der allgemein geltenden Regel, nämlich daß jede Veränderung

¹⁾ In einer interessanten Arbeit „Über die Einwirkung von Sauerstoff auf wäßrige Lösungen...“ [Z. phys. Chem. 59 (1907), 459] nimmt O. MUMM an, daß das Wasserstoffdioxyd, gemäß seiner Theorie, ebenso in zwei OH, als auch in H und OOH elektrolytisch dissoziiert wird, und schreibt dabei: „... ich halte es für möglich, daß das Wasserstoffperoxyd mit zweiwertigem Sauerstoff und dasjenige mit vierwertigem tautomer sind...“ Dieser Gedanke steht aber isoliert als ganz zufälliger in der Arbeit, ohne jede weitere Entwicklung und Ausnutzung.

in den Eigenschaften einer Verbindung durch eine Änderung ihrer Struktur bedingt ist.

Auf Grund dieser wichtigen Regel kann man auch das zweifache Verhalten des Wasserstoffdioxyds durch die Annahme von zwei verschiedenen Strukturen für dasselbe erklären, welche quantitativ ineinander übergehen können ohne Änderung seiner Molekularenergie. Solche Eigenschaft besitzen bekanntlich die desmotropen (tautomerer) Verbindungen. Deshalb müssen die beiden Strukturformeln des Wasserstoffdioxyds unter sich auch desmotrop sein. Als die wahrscheinlichsten solcher Formeln erscheinen die beiden jetzt in Gebrauch stehenden Strukturformeln des H_2O_2 — die „sym-

metrische“ $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ und die „unsymmetrische“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} < \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, welche leicht in-

einander übergehen können:



Auf Grund dieser Annahme stellt das Wasserstoffdioxyd strukturell keinen einheitlichen Körper, sondern ein allelotropes Gemisch aus zwei isomeren Wasserstoff-

dioxyden dar, von denen das eine die symmetrische $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$,

das zweite die unsymmetrische $\begin{array}{c} \text{O} < \\ :: \\ \text{O} < \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ Strukturformel be-

sitzt, die unter sich desmotrop sind. Durch diese Annahme werden nicht nur alle jetzt bestehenden Schwierigkeiten in der Frage nach der Struktur des H_2O_2 beseitigt, sondern es finden, wie wir weiter sehen werden, dadurch auch manche noch nicht erklärte Veränderungen dieser Verbindung ungezwungen ihre Erklärung.

In der symmetrischen Formel $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$, die eine bimere Form der in freiem Zustande unbekannten Hydroxylgruppe darstellt, sind die beiden Sauerstoffatome ganz identisch verteilt, darum müssen sie in dem Molekül des H_2O_2 auch ganz gleich fest gebunden sein. Deshalb ist die Annahme ganz unbegründet und irrig, daß das eine Sauerstoffatom labiler gebunden sei als das andere, weshalb es sich von dem Molekül des H_2O_2 leicht lostrennen soll, um ebenso Oxydationen als auch Reduktionen zu bewirken.

In der symmetrischen Formel sind die beiden Wasserstoffatome ebenfalls ganz identisch verteilt, folglich müssen sie sich auch gleichartig verhalten.

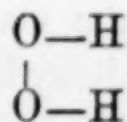
Die unsymmetrische Formel des Wasserstoffdioxyds $\begin{array}{c} \text{O} < \\ :: \\ \text{O} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ stellt

eine Oxoniumverbindung dar, in welcher die beiden Wasserstoffatome nur an dem einen Sauerstoffatome gebunden sind, weshalb die beiden Sauerstoffatome unsymmetrisch in dem Molekül verteilt sind. Da die Hauptvalenzen des einen Sauerstoffatoms (des inneren) zur Bindung der beiden Wasserstoffatome engagiert sind, bleiben demselben nur die Nebenvalenzen (punktierter) zur Bindung des zweiten (äußeren) Sauerstoffatoms übrig, darum sind sie unter sich ganz locker gebunden. Dementsprechend ist die unsymmetrische Formel, im Gegensatz zu der symmetrischen, eine labile Formel, welche leicht zum Zerfall neigt. Ein großer Teil der Affinität des äußeren Sauerstoffatoms bleibt unengagiert, was ihm eine große Aktivität erteilt und ihn befähigt, oxydierend zu wirken.

Durch die Engagierung der Nebenvalenzen des inneren Sauerstoffatoms seitens des äußeren Sauerstoffatoms (zur Bildung von Oxoniumverbindung) werden dementsprechend die Wasserstoffatome gelockert. Dadurch wird ihre Beweglichkeit erhöht, was die Desmotropierung der unsymmetrischen (labilen) Formel in die symmetrische (stabile) bedeutend erleichtert. Die umgekehrte Desmotropierung — der symmetrischen Formel in die unsymmetrische — erscheint aus demselben Grunde bedeutend erschwert, was auch tatsächlich bestätigt wird.

Da in der unsymmetrischen Modifikation des Wasserstoffdioxyds das eine Sauerstoffatom leicht im freien Zustand abspaltbar ist, so kann dasselbe oxydierend wirken. Diese Modifikation besitzt alle Eigenschaften eines Peroxyds, deshalb ist sie ein echtes Wasserstoffperoxyd, und dieser Name muß nur für sie beibehalten werden. Durch seine unsymmetrische Modifikation wird das H_2O_2 befähigt, oxydierend zu wirken.

Die symmetrische Modifikation des Wasserstoffdioxyd

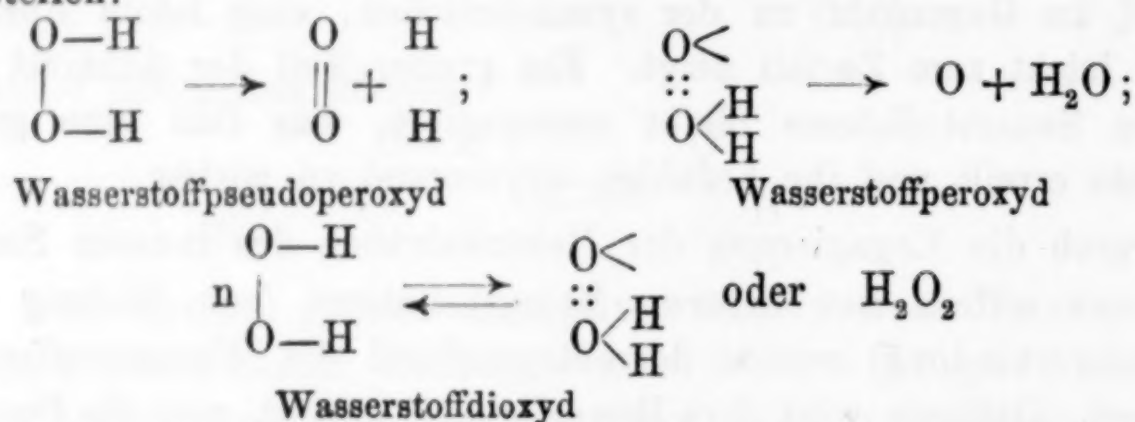


dagegen kann nur reduzierend wirken und besitzt deshalb keine Eigenschaften der Peroxyde. Da sie aber durch Desmotropierung die Peroxydeigenschaften bekommt, so ist sie ein Pseudoperoxyd, weshalb sie Wasserstoffpseudoperoxyd genannt wird. Ihr verdankt das H_2O_2 seine reduzierende Wirkung.

Für das allelotrope Gemisch aus Wasserstoffperoxyd $\begin{array}{c} \text{O} < \\ \vdots \\ \text{O} < \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ und aus Wasserstoffpseudoperoxyd $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$, welches das gewöhnliche „Wasserstoffperoxyd“ bildet, wird der Name „Wasserstoffdioxyd“ reserviert. Dasselbe kann auch durch die empirische Formel H_2O_2 ausgedrückt werden.

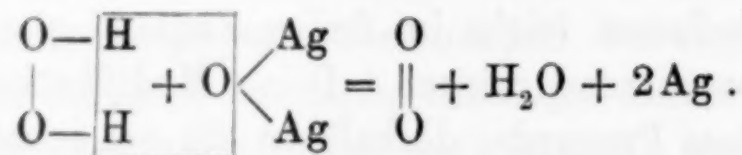
Aus dem Verhalten des Wasserstoffdioxyds, wenn es oxydierend und reduzierend wirkt, läßt sich schließen, daß es hauptsächlich aus Wasserstoffpseudoperoxyd und aus einer ganz unbedeutenden Menge Wasserstoffperoxyd besteht.

Das Gesagte über die beiden Modifikationen des H_2O_2 und über ihr alleotropes Gemisch läßt sich auf folgende Weise durch Formeln darstellen:



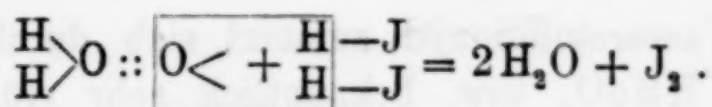
Inwieweit die hier entwickelte Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds mit seinem Verhalten in Übereinstimmung steht, läßt sich aus dem nachfolgenden ersehen:

1. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffdioxyds wird durch sein Wasserstoffpseudoperoxyd bewirkt, welches dabei in molekularen Sauerstoff und in nascierenden Wasserstoff zerfällt, der die Reduktion vollzieht:



Die Oxydation des H_2O_2 beginnt sofort und verläuft stürmisch bis zum Ende, auch bei gewöhnlicher Temperatur. Genau so vollzieht sich die Oxydation desselben auch bei der Bestimmung des Wasserstoffdioxyds durch Reduktion von Permangansäure, woraus folgt, daß das Wasserstoffpseudoperoxyd sich in großer Menge fertig im Wasserstoffdioxyde findet, und daß die kleine Menge Wasserstoffperoxyd in dem letzteren sich schnell in Wasserstoffpseudoperoxyd desmotropiert.

2. Die oxydierende Wirkung des Wasserstoffdioxyds wird durch sein Wasserstoffperoxyd erfüllt, welches dabei in Wasser und in nascierenden Sauerstoff zerfällt, der die Oxydation vollzieht:



Die Reduktion des Wasserstoffdioxyds beginnt dabei ganz schwach und verläuft bei gewöhnlicher Temperatur langsam. So z. B. wird bei der Bestimmung des Wasserstoffdioxyds durch Reduktion mit HJ zur praktischen Vollendung der Reaktion etwa eine halbe Stunde gewartet, während die Reduktion der letzten Spuren von Wasserstoffperoxyd eine bedeutend längere Zeit beansprucht. Z. B. soll zum Nachweise von H_2O_2 in der Luft mit HJ nach SCHÖNE der Versuch sogar 6 Stunden dauern.

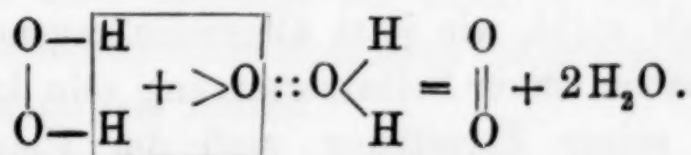
Alles das spricht dafür, erstens, daß das Wasserstoffperoxyd, im Gegensatz zu Wasserstoffpseudoperoxyd, sich nur in minimaler Menge in dem Wasserstoffdioxyde fertig gebildet findet, und zweitens, daß dasselbe erst während der Reaktion ganz langsam aus dem Wasserstoffpseudoperoxyde durch Desmotropierung entsteht.

3. Da die gegenseitige Umwandlung der beiden Modifikationen des Wasserstoffdioxyds durch Desmotropierung quantitativ verläuft, so scheint es, als ob dasselbe eine Verbindung mit stabiler Struktur

entweder $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} < \\ :: \\ \text{O} < \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ darstellt, und es ohne jede kon-

stitutionelle Änderung ebenso oxydierend als auch reduzierend wirken kann. Dadurch erklärt sich die bisher irrige Annahme über die einheitliche Natur des Wasserstoffdioxyds in konstitutioneller Beziehung.

4. Da die beiden desmotropen Modifikationen des Wasserstoffdioxyds aktiv sind und einander entgegengesetzt (oxydierend und reduzierend) wirken, so können sie auch unter sich in Reaktion treten, indem das Peroxyd das Pseudoperoxyd oxydiert. Deshalb kann das Wasserstoffdioxyd sich durch Selbstoxydation nach der folgenden Gleichung selbst zerstören:



Durch diese Selbstoxydation erklärt die neue Theorie die Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds. Wie die Gleichung zeigt, wird die Hälfte seines Sauerstoffs frei, und zwar direkt in molekularem Zustand. Durch diese Selbstoxydation erklärt sich auch das Freiwerden von Wärme bei der Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds, welches besonders deutlich auftritt, wenn die Zersetzung durch Katalysatoren, z. B. Platin, beschleunigt wird.

5. Das Wasserstoffdioxyd zersetzt sich durch Oxydation mit Ag_2O , MnO_2 , HMnO_4 usw. bekanntlich sehr stürmisch, während seine Zersetzung durch Selbstoxydation im Gegenteil nur sehr langsam vor sich geht. Daraus folgt, daß das Wasserstoffperoxyd (der Oxydator) sich nur in ganz minimaler Menge in dem Wasserstoffdioxyde fertig gebildet findet, und daß sein fortwährender Verbrauch als Oxydator bei der Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds durch die fortwährende langsame Desmotropierung des Wasserstoffpseudoperoxyds wieder hergestellt wird. Deshalb verursachen alle Körper, die eine Verlangsamung oder gar völlige Aufhebung dieser Desmotropierung bewirken, gleichzeitig auch eine entsprechende Verlangsamung oder völlige Aufhebung der Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds. Umgekehrt, alle Körper, die eine Beschleunigung der Desmotropierung des Wasserstoffpseudoperoxyds in Wasserstoffperoxyd bewirken, bringen gleichzeitig eine Beschleunigung der Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds hervor. Auf diese Weise erklärt sich durch die neue Theorie die Rolle, welche die negativen und die positiven Katalysatoren auf die Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds ausüben.

6. Alle Körper, welche die Desmotropierung des Wasserstoffpseudoperoxyds in Wasserstoffperoxyd verlangsamen oder ganz aufheben, wirken dementsprechend konservierend auf das Wasserstoffdioxyd. Wenn ein positiver Katalysator bei der genannten Desmotropierung eine bestimmte Grenze überschreitet, so kann die Selbstoxydation des H_2O_2 so weit sich steigern, daß sie mit einer Explosion endigt.

7. Die Selbstzersetzung des Wasserstoffdioxyds kann durch negative Katalysatoren bekanntlich praktisch ganz aufgehoben werden, ohne daß dadurch seine Endothermizität beeinflußt wird (ohne Wärmeentwicklung). Daraus folgt, daß die Endothermizität des Wasserstoffdioxyds nicht, wie jetzt allgemein angenommen wird, die unmittelbare Ursache seiner Selbstzersetzung sein kann, sondern als solche Ursache seiner Zersetzung muß der Umstand betrachtet werden, daß diese Verbindung ein allelotropes Gemisch aus zwei aktiven, einander entgegengesetzt wirkenden desmotropen Verbindungen — Wasserstoffperoxyd und Wasserstoffpseudoperoxyd — darstellt.

Sofia, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1927.

Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen.

Von A. MAGNUS und F. OPPENHEIMER.

Mit einer Figur im Text.

Ein Vergleich der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlenwerte der molaren Schmelzwärme einer bei höherer Temperatur schmelzenden Substanz läßt in den meisten Fällen derartige Abweichungen erkennen, daß jedem, der eine derartige Angabe benötigt, eine zuverlässige Auswahl meist unmöglich ist. Die Ursache für diese Unsicherheit dürfte darin liegen, daß keine der bisher verwandten Methoden zu Präzisionsmessungen geeignet erscheint. Denn die calorimetrische Methode, bei der die Substanz einmal bis dicht unter, einmal bis über den Schmelzpunkt erhitzt in ein Calorimeter eingeworfen wird, ist um so ungenauer, je kleiner der Betrag der Schmelzwärme im Vergleich mit der von der erhitzten, ungeschmolzenen Substanz an das Calorimeter abgegebenen Wärmemenge ist, je höher also ihr Schmelzpunkt liegt und je größer ihre Molekularwärme ist. Das von TAMMANN eingeführte Verfahren, aus der Haltezeit der sich abkühlenden Schmelze am Erstarrungspunkt die Schmelzwärme zu ermitteln, bleibt als schnelles Orientierungsmittel wegen der Einfachheit der Versuchsanordnung wertvoll, hat sich aber bisher zu einer Präzisionsmethode nicht ausarbeiten lassen; und noch viel weniger ist dies bei den indirekten Methoden der Fall, die z. B. aus einer Messung der molaren, durch einen Zusatz hervorgerufenen Schmelzpunktsdepression rechnerisch zur Schmelzwärme des Lösungsmittels führen.

Um eine Präzisionsmethode zu gewinnen, deren Ausbau anläßlich der in unserem Institut von R. LORENZ durchgeführten Untersuchungen über schmelzflüssige Gleichgewichte mehr und mehr zur Notwendigkeit wird, schien uns der am besten gangbare Weg der zu sein, die am Eiscalorimeter, dem bekanntesten isothermen Calorimeter, gemachten Erfahrungen zu verwerten.

Das moderne Eiscalorimeter besteht im allgemeinen aus einem inneren von schmelzendem Eise umgebenen Calorimeterraum, der

durch ein Hochvakuum geschützt wieder vollkommen von schmelzendem Eise umgeben ist. Diese Anordnung wurde bei der im folgenden beschriebenen Apparatur grundsätzlich beibehalten; denn auch hier wird der Innenraum von dem auf konstanter Temperatur befindlichen Mantel durch ein Hochvakuum getrennt. Im einzelnen ist das Calorimeter folgendermaßen eingerichtet:

Im Innern des aus schwerschmelzbarem Glase hergestellten Apparates befindet sich ein reagenzglasartiges Rohr *R*, das zur Auf-

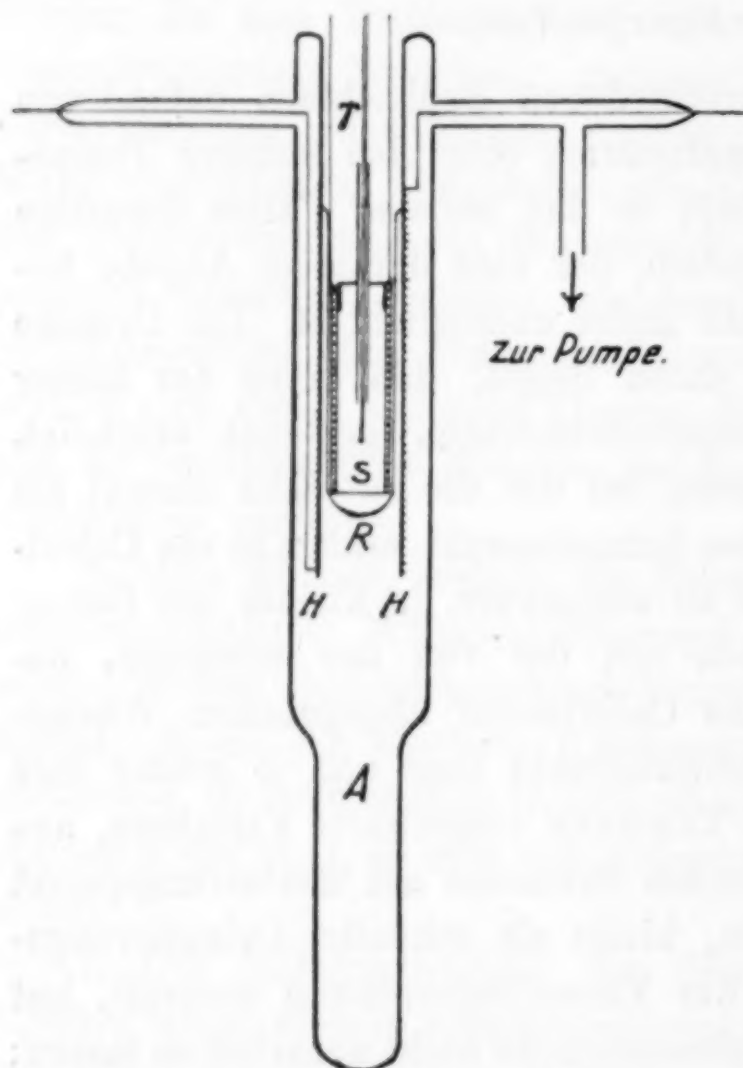


Fig. 1.

nahme des Schmelztiiegels *S* dient. In einem Abstände von nur wenigen Millimetern davon führt das unten offene, mit *R* verschmolzene Heizrohr *H* parallel zu *R*, dieses an beiden Enden überragend. Auf *H* ist eine Heizdrahtwicklung befestigt, die durch Strahlung das Rohr *R* auf beliebige Temperatur zu heizen gestattet. Der mit *H* verbundene Außenmantel *A* ist mit einer Hochvakuumpumpe evakuierbar. Außerdem befindet sich in seinem untersten verengten Teile etwas Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt, auch während der Heizung das äußerste Hochvakuum aufrecht zu halten erlaubt. Die Zuführungen

zum Heizdrahte auf *H* sind mit weißem Siegelack in Ansatzröhren von *A* luftdicht eingekittet.

Zur Aufnahme der Schmelze, eines Metalles oder Salzes, dient ein in *R* der Weite nach eben hineinpassendes, zylindrisches Schmelztiiegelchen *S* aus Eisen mit doppeltem Mantel, in dessen Zwischenraum sich eine mit Glimmer isolierte Konstantendrahtwicklung befindet. Ihr unteres Ende liegt an *S* an, das obere ist isoliert herausgeführt. Der Deckel von *S* ist von einem Rohr zur Einführung eines Thermoelements *T* in die Schmelze durchsetzt.

S wird vor dem Versuch mit einer gewogenen Menge der

Schmelze gefüllt, in *R* eingesetzt und durch Heizen von *H* bis dicht an den Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz erwärmt. Nach einiger Übung läßt sich dies mit überraschender Sicherheit erreichen. Sobald volle Temperaturkonstanz gewährleistet ist, wird durch die Drahtwicklung von *S* ein Heizstrom gemessener Stärke und Spannung so lange hindurchgeschickt, bis das Thermoelement *T* in *S* einen plötzlichen Temperaturanstieg erkennen läßt. Die Zeitdauer bis zu diesem Augenblick, der sehr sicher zu bestimmen ist, wird an einer Stoppuhr abgelesen. Zur Prüfung der Meßgenauigkeit ist es erforderlich, sowohl die Stärke des Heizstromes in *S* als auch die zu schmelzende Substanzmenge zu verändern. Nur wenn die auf Grund so variierten Versuchsbedingungen gefundenen Resultate übereinstimmen, kann das Verfahren als brauchbar gelten.

Die an einem Metall (Blei) und einem Salz (Silbernitrat) bisher gewonnenen Zahlen sind nur als vorläufige Resultate anzusprechen, zumal die Bestimmung der elektrischen Energie, die mit guten, aber nicht besonders kontrollierten Meßinstrumenten ausgeführt wurde, noch nicht die Zuverlässigkeit besitzt, deren eine solche Bestimmung fähig ist. Außerdem kann sich vielleicht ein kleiner systematischer Fehler dadurch eingeschlichen haben, daß der Temperaturanstieg in der Schmelze erst etwas nach Beendigung des Schmelzvorganges bemerkt wird, wodurch die gemessenen Zeiten alle ein wenig zu lang würden. Doch dürfte der hierdurch in den vorliegenden Messungen verursachte Fehler, da weder eine Änderung der Stromstärke noch der Substanzmenge die Resultate nennenswert beeinflußt, so gering sein, daß die Zuverlässigkeit der Zahlen die der bisher gefundenen immer noch weit übertrifft. Bemerkbar ist dieser Fehler bei dem Vergleich der ersten Messungsserie am Silbernitrat mit den folgenden. Bei einem weiteren Ausbau der Methode, der sich auch auf höhere Temperaturen erstrecken soll, wird hierauf Rücksicht zu nehmen sein.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. Bedeutet *m* die Masse der Schmelze vom Molekulargewicht *M*, *i* die Stärke und *e* die Spannung des Heizstromes, *t* die Heizdauer bis zum Temperaturanstieg, so ist die molare Schmelzwärme:

$$Q = 0,239 \cdot \frac{M}{m} \cdot e \cdot i \cdot t.$$

Tabelle 1.
Bestimmung der Schmelzwärme von Blei.

Substanzmenge g	Spannung Volt	Stromstärke Amp.	Zeit Sek.	Schmelzwärme cal/Mol.
69,4	12,70	1,423	95,4	1230
69,4	12,72	1,423	95,0	1227
69,4	12,64	1,423	94,2	1209
69,4	12,60	1,394	96,5	1212
69,4	10,60	1,194	134,0	1210
69,4	10,52	1,165	140,4	1228
69,4	10,46	1,185	137,8	1219
69,4	10,50	1,167	140,0	1224
Mittel:				1220
87,14	13,00	1,490	111,8	1231
87,14	12,98	1,482	113,2	1237
87,14	12,86	1,488	112,4	1222
87,14	8,62	0,935	268,0	1228
87,14	9,82	1,065	206,0	1225
87,14	8,38	0,875	294,4	1227
87,14	16,18	1,791	74,8	1232
87,14	16,66	1,838	70,2	1222
Mittel:				1228
Gesamtmittel:				1224

Tabelle 2.
Bestimmung der Schmelzwärme von Silbernitrat.

Substanzmenge g	Spannung Volt	Stromstärke Amp.	Zeit Sek.	Schmelzwärme cal/Mol.
17,361	10,64	0,964	117,5	2822
17,361	10,20	0,890	132,0	2813
17,361	10,36	0,873	130,8	2767
17,361	10,16	0,870	135,0	2791
17,361	8,84	0,763	177,1	2794
17,361	8,88	0,773	172,2	2764
17,361	8,70	0,762	182,0	2822
Mittel:				2796
37,213	10,32	0,921	267,0	2769
37,213	10,12	0,898	275,5	2731
37,213	10,41	0,932	260,0	2752
37,213	10,01	0,890	283,8	2758
Mittel:				2752
28,880	14,21	1,312	104,6	2752
28,880	16,01	1,428	86,1	2767
28,880	13,13	1,211	121,9	2751
28,880	10,32	0,930	159,0	2756
Mittel:				2757

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung der zur Ausführung der Messungen benötigten Hochvakuumapparatur zu größtem Danke verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1927.

Bemerkungen über die Diffusion in Schichtkristallen.

Von E. DITTLER.

G. TAMMANN¹⁾ hat in einer umfassenden Arbeit über die „chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung“ auch die Diffusion in Mischkristallen in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Die Diffusion in metallischen Mischkristallen ist namentlich in der Nähe des Schmelzpunktes sehr viel größer als in nicht metallischen Kristallen und sie beginnt bei den metallischen Kristallen in viel weiterem Abstand vom Schmelzpunkt merklich zu werden als in den nicht metallischen Kristallen.²⁾ Preßt man mit G. TAMMANN Kristallpulver zweier isomorpher Stoffe, von denen der eine gefärbt, der andere ungefärbt ist, aufeinander, so können aus den Änderungen der Farbe an den ursprünglich scharfen Grenzen beider Körper die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Stoffpaare miteinander verglichen werden.

Auf Anregung G. TAMMANN's hat es der Verfasser unternommen, zunächst rein qualitativ die etwa 50 Jahre alten, von C. v. HAUER³⁾ in den Jahren 1860—1880³⁾ hergestellten Schichtkristalle auf ihre Diffusionsmerkmale hin zu untersuchen.

C. v. HAUER hat einige hundert Kristallisationsversuche „epi-somorpher Schichtkristalle“ betreffend, ausgeführt; die bestausgebildeten Kristalle dieser Sammlung finden sich in der mineralogischen Abteilung des Naturhistorischen Staatsmuseums sowie in den Schauräumen der Geologischen Bundesanstalt in Wien.⁴⁾

Die Gruppen isomorpher Verbindungen, welche eine Überwachsung zeigen, waren folgende:

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 107 (1919), 1—238.

²⁾ Siehe hierzu: E. DITTLER u. A. KÖHLER, *Tscherm. Min. petr. Mitt.* 38 (1925).

³⁾ *Ber. d. Wiener Akad.* II (1866), 221 u. *Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt*, Wien 1877—1880.

⁴⁾ Die Durchsicht dieser Kristalle verdanke ich den Herren Direktor Dr. W. HAMMER (Geol. Bundesanstalt) und Direktor Dr. H. MICHEL (Min. Abteilung des naturhist. Staatsmuseum); die Kristalle befanden sich in luftdicht verschlossenen Glasglocken in vor Licht geschützten Vitrinen.

1. Alaune; 2. Vitriole; 3. Mischsalze des Magnesiumsulfates mit anderen Sulfaten; 4. Sulfate und Chromate; 5. Doppelverbindungen der Oxalsäure; 6. Doppelnitrate des Ceroxyduls; 7. Mischsalze von Ferri- und Kobalticyankalium; 8. Chlor- und bromsaures Natrium.

Künstlich wurden diese Kristalle hergestellt, indem man einen Kristall in der übersättigten Lösung einer zweiten Kristallart, die mit dem ersten Mischkristalle zu bilden vermag, fortwachsen ließ. Da Mischkristallbildung nur bei ähnlich struierten Kristallarten denkbar ist, so kann sie lediglich bei isomorphen und zwar bei denjenigen isomorphen Kristallen auftreten, die eine ähnliche Struktur und somit auch einen ähnlichen Bau des Moleküles besitzen.¹⁾ Unter diesen Umständen wären Diffusionserscheinungen ohne weiteres möglich und sie sind von G. TAMMANN an einfach gebauten anorganischen Salzen (Chromate, Chlorate, Sulfate u. a.) auch nachgewiesen worden.

Es sollte geprüft werden:

1. Ob im Verlaufe von 50 Jahren eine Diffusion des gefärbten Kernkristalles gegen den ungefärbten bzw. anders gefärbten Hüllkristall zu stattgehabt hat, und

2. Ob allenfalls der leichter verwitterbare Kern durch seine Schutzhülle Wasser verloren hat und trübe geworden ist.

Es wurden etwa 30 vollkommen durchsichtige, intakte und unverwitterte Mischkristalle der Untersuchung unterworfen. Über den ursprünglichen Zustand der geprüften Kristalle geben die ausführlichen Arbeiten C. v. HAUER's²⁾ und seines Mitarbeiters H. v. FOULLON in den Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt Aufschluß. Nur solche Mischkristalle finden in der folgenden Tabelle Aufnahme, deren Synthese in der erwähnten Arbeit C. v. HAUER's als gelungen bezeichnet worden war und bei denen in der Beschreibung C. v. HAUER's scharfe Trennungslinien zwischen den einzelnen Schichten vermerkt worden waren.

Bei der Durchmusterung der Kristallserien erwies es sich als notwendig, eine Abstufung in der Charakteristik der Grenzschichten vorzunehmen und zwar soll in der folgenden Tabelle bedeuten:

1. Grenze linienscharf + .
2. Grenze mäßig scharf ± .
3. Grenze unscharf und verschwommen — .

¹⁾ In bezug auf ihren Gitterbau sind die Mischkristalle von A. JOHNSON [Naturw. XII 24 (1925), 529] ausführlich besprochen worden.

²⁾ Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1877 u. ff.

Tabelle 1.

Nr.	Zahl der Kristalle	Chemischer Charakter	Kern	Hülle	Kristallsystem	Beschaffenheit der Schichtgrenze	Bemerkung
1	4	Alaune	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ $12\text{H}_2\text{O}$	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ $12\text{H}_2\text{O}$	regulär	+	Kristall im Kern unverwittert Hülle teilweise verwittert
2	5	Vitriole	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	rhomb. bisphenoidisch	+	Grenzen sehr scharf; Kristalle im Kern unverwittert
3	3		wie 2	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mon. prism. bzw. rhomb. bisph.	+	
4	2		$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch	+	
5	2		$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch bzw. rhombisch bisphen.	+	
6	1		K_2SO_4 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	rhombisch bi-pyramidal bzw. sphe.	+	Kern teilweise verwittert, Hülle unverwittert
7	2		$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch	±	Grenzen zum Teil ziemlich verschwommen
8	1		wie 7	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch bzw. rhomb. bisphenoid.	+	Grenzen im Gegensatz zu 7 linienscharf
9	4	Doppelverbindungen der Oxalsäure	$(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Cr}_2$ $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch	—	Grenzen gänzlich verschwommen
10			wie 9 mit $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	wie 9 mit $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	wie 9	—	Die Mischkrist. der Al- bzw. Cr-Oxalate mit $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_4)_2$ - bzw. $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_2$ -Zusatz zeigen durchwegs scharfe Grenzen
11			wie 9 aber mit $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$	wie 9 aber mit $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$	wie 9	+	
12	3	Salze der Ferri-cyanwasserstoffsäure	$\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{CoCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoklin prismatisch	±	Grenzen mäßig scharf
			$\text{K}_4(\text{Fe}_1\text{Co})\text{Cy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{CoCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		—	Grenzen unscharf

Wie die natürlichen Schichtkristalle [die Mohrenköpfe der Turmaline von Elba und Brasilien, die Glimmer, die Pyroxene, Plagioklasse der Eruptivgesteine¹⁾, Vesuviane und Zinnsteine], sind also auch die künstlichen Mischkristalle in ihrem Schichtenbau trotz ihres verhältnismäßig hohen Alters von 50 Jahren noch scharf abgesetzt.

Eine Ausnahme machen nur die Präparate Nr. 7, 9, 10 und 12, die eine auffallende Unschärfe ihrer Grenzen beobachten lassen. Ob in diesen Kristallen die Diffusion die Grenzen zwischen Kern und Hülle verwischt hat, ist recht unsicher — vielleicht ist die beobachtete Unschärfe auf restliche Spuren von gesättigter Lösung im Kern der betreffenden Mischungen zurückzuführen, wie dies G. TAMMANN²⁾ an den Mischkristallen von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{CrO}_4$ beobachtet hat. Durch Spuren von Lösung im Kern wird dann Diffusion vorgetäuscht, oder sie kann andererseits, wenn sie überhaupt auftritt, hierdurch wesentlich beschleunigt werden.

Im Präparat 12 finden sich über den 011-Flächen der monoklinen Kristalle 3—4 mm breite Zonen mit brauner Mischfarbe, die für Diffusionszonen angesehen werden könnten, während die Prismenflächen der beiden Kristallarten scharf gegeneinander absetzen. Die Deutung dieser Mischzone wird aber klar durch folgende Bemerkung in der Originalarbeit C. v. HAUER's³⁾:

„Die Krystalle des Ferricyankaliums haben die Eigenschaft, außerordentlich schnell in der Verlängerung der Prismen zu wachsen, während der Durchmesser der Prismen nur sehr allmählich größer wird. Das gleiche ist bei dem Wachstum des Kobalticyankaliums zu beobachten. Wenn man daher Kristalle des ersteren in der Lösung des letzteren fortwachsen läßt, so zeigen sich in kurzer Zeit an den Enden der Kristalle Ansätze des gelben Kobalticyanides, während an den Prismenflächen eine Überwachsung noch kaum zu beobachten ist.“ Das Ferricyankalium ist nun einfach mit seinen 011-Flächen in den Kobalticyankaliumkristall weitergewachsen.

Für Mitarbeit bin ich Herrn Dr. E. HARBICH dankbar.

¹⁾ In den kristallinen Schiefern hingegen zeigen die Plagioklasse häufig eine verschwommene Zonarstruktur (nach E. BECKE).

²⁾ l. c. S. 199.

³⁾ Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. Nr. 11 (1880), S. 189.

Wien I, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1927.

Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit.

VON ARTHUR SCHLEEDE UND ERICH SCHNEIDER.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Grundannahme der klassischen Stereochemie, das tetraedrische Kohlenstoffatom, ist neuerdings in ihrer Allgemeingültigkeit besonders durch Arbeiten von MARK und WEISSENBERG¹⁾ über die Kristallstruktur des Pentaerythrits und durch die stereochemischen Betrachtungen von WEISSENBERG²⁾ und von REIS³⁾ in Zweifel gestellt worden.⁴⁾ Die große Bedeutung dieser Frage hatte zur Folge, daß sie bereits von verschiedenen Seiten, von Chemikern und Kristallographen, bearbeitet worden ist. Dabei hat sich folgendes ergeben:

MARK und WEISSENBERG waren unter der Annahme, daß die von MARTIN⁵⁾ für Pentaerythrit angegebene, ditetragonal-pyramidale Kristallklasse C_{4v} richtig ist, zu einer Struktur gelangt, bei der das zentrale Kohlenstoffatom an der Spitze einer Pyramide liegt, die vier Substituenten dagegen an deren Basisecken. Diese Strukturbestimmung wurde zunächst von HUGGINS und HENDRICKS⁶⁾ bestätigt, dann aber von NITTA⁷⁾ angezweifelt. WESTENBRINK und VAN MELLE⁸⁾ endlich gelangten zu dem Resultat, daß die Kristallklasse zwar nicht C_{4v} , sondern C_4 sei, daß aber das Hauptresultat von MARK und WEISSENBERG, die pyramidale Symmetrie des zentralen Kohlenstoffatoms, erhalten bliebe. MARK und WEISSENBERG schließen sich in ihrer neuesten Arbeit dieser Ansicht an.

¹⁾ MARK und WEISSENBERG, *Z. f. Phys.* 17 (1923), 301; *Z. f. Krist.* 65 (1927), 499.

²⁾ WEISSENBERG, *Ber.* 59 (1926), 1526.

³⁾ REIS, *Ber.* 59 (1926), 1543.

⁴⁾ Vgl. die ausgezeichnete Darstellung von F. RICHTER, *Naturwiss.* 14 (1926), 889 und v. STACKELBERG, *Z. angew. Chem.* 40 (1927), 1023.

⁵⁾ MARTIN, *Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Blätter* 7 (1890), 1.

⁶⁾ HUGGINS und HENDRICKS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 48 (1926), 164.

⁷⁾ NITTA, *Bull. chem. soc. Japan* 1 (1926), 62.

⁸⁾ WESTENBRINK und VAN MELLE, *Z. f. Krist.* 164 (1926), 548.

Während nun MARK und WEISSENBERG in ihrer ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand die Feststellung eines pyramidalen Kohlenstoffatoms ausdrücklich auf den kristallisierten Zustand beschränkten, gingen später WEISSENBERG¹⁾ und REIS²⁾ noch einen Schritt weiter und übertrugen die von WEISSENBERG geschaffene Theorie der geometrischen Stereochemie auch auf den flüssigen und gasförmigen Zustand. Hiergegen erhob W. HÜCKEL³⁾ Einspruch. WEISSENBERG⁴⁾ suchte daher neuerdings seine Ansicht durch Messung von dielektrischen Orientierungspolarisationen an Substanzen vom Methantypus zu stützen. Die von EBERT und v. HARTEL⁵⁾ am Pentaerythrit ausgeführte Messung ergab ein positives Resultat. Die Bedeutung dieser Feststellung wird jedoch dadurch etwas herabgesetzt, daß die Messung infolge der Zersetzlichkeit nicht im Dampfzustand, sondern nur in benzolischer Lösung vorgenommen werden konnte, wo immerhin Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und denjenigen des Lösungsmittels nicht ausgeschlossen sind.

Bei den nachfolgenden Ausführungen soll von einer Diskussion der Verhältnisse im gelösten Zustand abgesehen und nur der kristallisierte Zustand betrachtet werden.

Die kristallographische Strukturanalyse kann man in sechs Abschnitte teilen:

- I. Bestimmung von Gestalt und Größe der Elementarzelle;
- II. Bestimmung des Inhalts der Zelle (Anzahl der Moleküle);
- III. Bestimmung der Schiebungsgruppe (Translationsgruppe);
- IV. Bestimmung der Kristallklasse;
- V. Bestimmung der Raumgruppe;
- VI. Bestimmung der Atomlagen.

I. Die Gestalt der Elementarzelle ergibt sich aus dem Achsenverhältnis $a:b:c$ und den Winkeln α, β, γ . Diese 5 Angaben folgen aus der makroskopischen Vermessung der Flächenwinkel. Für die Bestimmung der absoluten Größe der Elementarzelle ist eine indizierte Röntgenaufnahme notwendig. Am geeignetsten zur Bestimmung der Elementarzelle ist die Drehkristallmethode.⁶⁾ Aus den Abständen der übereinander liegenden Spektren 0., 1., 2., ... Ordnung läßt sich der Abstand identischer Atome, die Identitäts-

^{1) 2)} l. c.

³⁾ W. HÜCKEL, *Ber.* 59 (1926), 2826.

⁴⁾ WEISSENBERG, *Naturwiss.* 15 (1927), 662.

⁵⁾ EBERT und v. HARTEL, *Naturwiss.* 15 (1927), 669.

⁶⁾ SCHIEBOLD, POLANYI, *Z. f. Phys.* 23 (1924), 337.

periode $I = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) berechnen. Die Kanten der Elementarzelle a , b und c können demnach bestimmt werden, indem man den Kristall nacheinander um die kristallographischen Achsen dreht. Dieser Weg wurde von MARK und WEISSENBERG eingeschlagen und ergab für den Elementarkörper eine tetragonale Säule mit den Kanten

$$\begin{aligned} a = I_{100} = b = I_{010} &= 6,16 \text{ \AA.-E.} \\ c = I_{001} &= 8,76 \text{ \AA.-E. (vgl. Fig. 1).} \end{aligned}$$

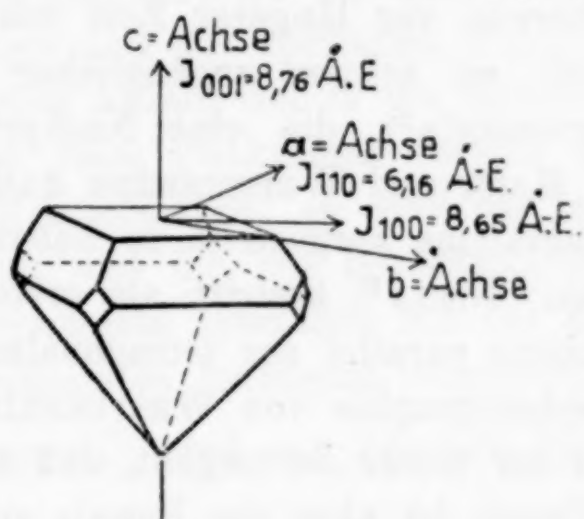


Fig. 1.

II. Sind Gestalt und Größe der Elementarzelle bekannt, so kann nun mit Hilfe des spezifischen Gewichts berechnet werden, wieviel Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind. Für Pentaerythrit ergaben sich zwei Moleküle.

III. Die Translationsgruppe bestimmt sich ebenfalls am besten nach der Drehkristallmethode. Tetragonale Gitter können einfach (Γ_q) und körperzentriert (Γ'_q) auftreten. Im ersteren Fall ist $I_{111} = \sqrt{2a^2 + c^2}$, im letzteren $I_{111} = \frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$. MARK und WEISSENBERG bestimmten $I_{111} = 6,16 \text{ \AA.}$ in guter Übereinstimmung mit $\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$, so daß also das körperzentrierte Gitter folgt.

IV. Während nun die ersten drei Etappen in der Strukturbestimmung mit beträchtlicher Genauigkeit durchgeführt werden können, ist für die folgenden Schritte, für die Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen, die genaue Kenntnis der Kristallklasse erforderlich. Die Feststellung der Kristallklasse erfolgt durch makroskopische Beobachtung (Wachstumsformen und Ätzfiguren). Sie führte im Fall des Pentaerythrits nach MARTIN¹⁾ zu der ditetragonalpyramidalen Kristallklasse C_{4v} mit einer polaren tetragonalen

¹⁾ MARTIN, l. c.

Achse und vier Symmetrieebenen parallel zur tetragonalen Achse. MARK und WEISSENBERG hatten nun ihre erste Strukturbestimmung durchgeführt unter der Annahme, daß die Kristallklasse C_{4v} richtig ist, und hatten auf Grund der beobachteten Interferenzen auf die Raumgruppe C_{4v}^9 geschlossen. Der zweite Teil der Kennzeichnung der Kristallklasse C_{4v} läßt sich nun durch das Lauediagramm parallel zur tetragonalen Achse nachprüfen. Wenn tatsächlich vier Symmetrieebenen vorhanden sind, muß das Diagramm ebenfalls Symmetrieebenen zeigen. Eine solche Laueaufnahme vom Pentaerythrit wurde bereits vor längerer Zeit von HAGA und JAEGER¹⁾ hergestellt, jedoch an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht. HUGGINS und HENDRICK's²⁾, die eine Nachprüfung der Strukturbestimmung von MARK und WEISSENBERG ausführten, gaben ebenfalls an, Lauediagramme hergestellt zu haben, nahmen aber auch die Klasse C_{4v} an. NITTA³⁾ bestritt als erster das Vorhandensein einer Symmetrieebene parallel zur tetragonalen Achse, und endlich wurde eine Lauephotographie von WESTENBRINK und VAN MELLE⁴⁾ veröffentlicht, aus der sicher hervorgeht, daß keine Symmetrieebene vorhanden ist. Damit ist aber der Beweis erbracht, daß die Kristallklasse C_{4v} ausgeschlossen ist. Nimmt man nun zunächst an, daß die Polarität der tetragonalen Achse sicher erwiesen ist, so bleibt nur die Kristallklasse C_4 übrig. Unter dieser Annahme bestimmten WESTENBRINK und VAN MELLE die Raumgruppe.

V. Die Raumgruppe läßt sich aus Tabellen⁵⁾ herleiten, welche für den Fall, daß sich ein Atom in allgemeiner Lage befindet, die ausgelöschten Reflexionen für jede Raumgruppe angeben. Ist eine solche Reflexion (HKL , LAUE'sche Indices) doch beobachtet, so ist hierdurch diese Raumgruppe streng ausgeschlossen. Die Methode ist also eine negative, indem gezeigt wird, daß gewisse Raumgruppen mit dem Röntgenbild in Widerspruch stehen, dagegen kann aus dem Fehlen einer Interferenz nicht positiv auf eine Raumgruppe geschlossen werden, weil man ja nicht weiß, ob Atome in allgemeiner

¹⁾ HAGA und JAEGER, *Proc. Kon. Acad. Wetensch. Amsterd.* 18 (1916), 1350.

²⁾ HUGGINS und HENDRICK's, l. c.

³⁾ NITTA, l. c.

⁴⁾ WESTENBRINK und VAN MELLE, l. c.

⁵⁾ NIGGLI, *Die geometrische Kristallographie des Diskontinuums*. MARK, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, Leipzig 1926. SCHLEEDE und SCHNEIDER, *Röntgenspektroskopie und Strukturanalyse*, erscheint demnächst.

Lage vorhanden sind oder nicht. Für den vorliegenden Zweck sind Lauediagramme und Schichtliniendiagramme sehr geeignet, weil bei ihnen meist sehr viele Reflexe vorkommen. Von MARK und WEISSENBERG wurden im Fall des Pentaerythrits nur solche Interferenzen beobachtet, für die $H + K + L$ gerade ist (Bedingung für die Raumzentrierung). Das besagt, daß von den Raumgruppen C_4^1 bis C_4^6 nur die Raumgruppen C_4^5 und C_4^6 übrig bleiben. C_4^6 steht im Widerspruch mit 002, da die Interferenz $00L$ erst in vierter Ordnung auftreten darf. Es bleibt also allein C_4^5 .

VI. Aus den bereits zitierten Tabellen sind für jede Raumgruppe die allgemeinen und die speziellen Punktlagen zu ersehen. Die nach II. festgestellte Anzahl der in der Grundzelle vorhandenen Atome muß nun auf diese Punktlagen verteilt werden. Ergeben sich dabei mehrere Möglichkeiten, so muß für jede der Strukturfaktor gebildet werden, und die mit Berücksichtigung der anderen Intensitätsfaktoren berechnete Intensität mit der aus dem Röntgenbild experimentell bestimmten Intensität verglichen werden.

Für die Raumgruppe C_4^5 sind nun folgende Punktlagen möglich:

Anzahl	Zähligkeit	Eigensymmetrie	Freiheitsgrade
1	2	C_4	1
1	4	C_2	1
1	8	C_1	3

Da beim Pentaerythrit in der Grundzelle zwei Moleküle $C(CH_2OH)_4$ vorhanden sind, muß geschlossen werden, daß die beiden strukturell gleichwertigen zentralen Kohlenstoffatome die Eigensymmetrie C_4 besitzen, während die 8 gleichwertigen Gruppen CH_2OH in der allgemeinen Punktlage C_1 liegen. Das zentrale Kohlenstoffatom ist demnach durch eine polare vierzählige Achse gekennzeichnet. Diese mit Hilfe der Kristallklasse C_4 hergeleitete Schlußfolgerung ist die gleiche wie die, welche MARK und WEISSENBERG mit der Kristallklasse C_{4v} erhalten hatten: „Die vier Valenzen des Zentralkohlenstoffatoms sind gleichwertig, aber nicht so gerichtet, wie dies in der Stereochemie des C-Atoms angenommen wird.“ Eine Intensitätsbestimmung zur Abschätzung der Koordinaten der einzelnen Atome wurde bisher nicht vorgenommen.

Es bleibt nun noch die Frage: Kann die makroskopisch festgestellte Polarität der tetragonalen Achse als sicher erwiesen angesehen werden? Die Annahme der Polarität stützt sich auf die

Arbeit von MARTIN.¹⁾ MARTIN hatte die Kristalle von der Oberfläche der Lösung aus wachsen lassen und dabei vornehmlich Kristalle von der Form Fig. 1 erhalten. Da die Kristalle in ihrem Wachstum einseitig begrenzt waren, ist die äußere Begrenzung kein Beweis für die Polarität. MARTIN führte daher Ätzversuche aus und fand, daß der obere, stumpfe Pol schneller angegriffen wurde als der untere spitze Pol, und daß auch Ätzfiguren auf den Basisflächen (Spaltscheiben senkrecht zur tetragonalen Achse) an ihrer Verteilung und Tiefe deutlich die größere Resistenzfähigkeit des spitzen Pols gegenüber dem stumpfen hätten erkennen lassen. Gegen die Beweiskraft der Ätzfiguren muß jedoch auf die Tatsache hingewiesen werden, daß auch bei den Alkalihalogeniden unsymmetrische Ätzerscheinungen beobachtet wurden, die jedoch nach HETTICH²⁾ auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen sind.³⁾ Ein Anhalt dafür, daß die Interpretation der MARTIN'schen Versuche vielleicht richtig ist, wurde durch die Arbeit von GIEBE und SCHEIBE⁴⁾ erbracht, die beim Pentaerythrit piezoelektrische Erregbarkeit feststellten. Ein Beweis ist das jedoch auch nicht, da es andererseits auch Kristalle ohne polare Achse gibt (die tetragonale Klasse V_d , z. B. Harnstoff, die tetragonale Klasse D_4 , z. B. $\text{NiHO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die rhombische Klasse V , z. B. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), die ebenfalls piezoelektrisch erregbar sind.

Die Verfasser haben nun zunächst die Wachstumserscheinungen des Pentaerythrits einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dabei konnte das MARTIN'sche Resultat bestätigt werden, daß beim Wachsen von Kristallen von der Oberfläche her die äußere Kristallform im allgemeinen der Fig. 1 entspricht. Ließen wir dagegen Kristallsplitterchen, die in der Mitte der Lösung aufgehängt waren, durch langsames Eindunsten der Lösung wachsen, so fand die Ausbildung

¹⁾ MARTIN, l. c.

²⁾ HETTICH, *Z. f. Krist.* 64 (1926), 265.

³⁾ Eine Pseudo-Polarität im Sinne der Pseudo-Hemiedrie des Kaliumchlorids käme beim Pentaerythrit in Betracht, wenn er in Wirklichkeit der Gruppe C_{4h} oder S_4 (einer der beiden nichtpolaren Gruppen mit enantiomorphen Basisflächen) angehört.

⁴⁾ GIEBE und SCHEIBE, *Z. f. Phys.* 33 (1925), 760. Der eine von uns lernte in der Phys.-Techn. Reichsanstalt die schöne Methode zum Nachweis von piezoelektrischer Erregbarkeit kennen, wofür die Verfasser den Herren GIEBE und SCHEIBE auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Auf die piezoelektrische Erregbarkeit von Kristallen soll demnächst in einer besonderen Veröffentlichung zurückgekommen werden.

in allen untersuchten Fällen (etwa 20) durchaus symmetrisch statt, ein stumpfer und ein spitzer Pol waren nicht zu unterscheiden. Eine Unsymmetrie beim Wachsen des Kristalls hätte sich besonders dann zeigen müssen, wenn man eine größere, senkrecht zur tetragonalen Achse herausgespaltene Platte in die Lösung hängt. Aber auch in diesem Fall wuchs der Kristall vollkommen gleichmäßig nach beiden Seiten der Scheibe. Die erhaltenen Kristalle hatten in den meisten Fällen die in Fig. 2 gezeichnete Form. Die beiden Enden der tetragonalen Achse waren fast immer durch kleine, fast gleich große Rechtecke begrenzt, deren lange Seiten senkrecht zueinander lagen. Die Kristalle konnten jedoch niemals wasserhell durchsichtig erhalten werden, sondern zeigten immer mehr oder weniger Trübungen im Innern, eine Beobachtung, die sich auch bei MARTIN findet. MARTIN schreibt von einem Gerüst, das gegenüber der Zwischenmasse eine geringere Resistenzfähigkeit besäße. Dieses Gerüst erschwert die Ätzversuche. Trotzdem sind die Verfasser auch beim Studium der Ätzfiguren zu dem Eindruck gekommen, daß eine Polarität nicht festzustellen ist. Auf (100) (künstlich angeschliffenes Prisma 2. Stellung)

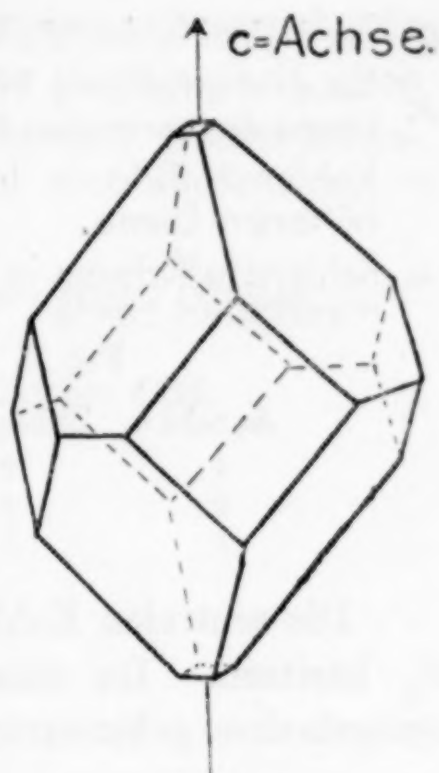
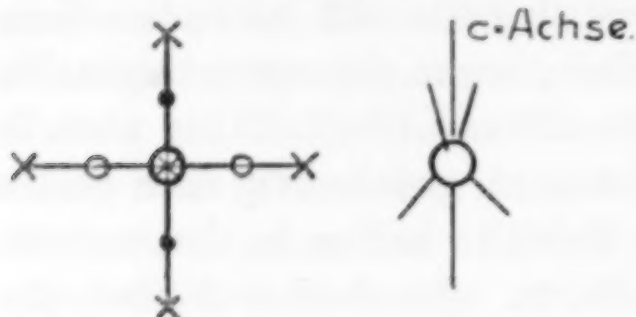


Fig. 2.

ließen sich mit einem Alkohol-Äthergemisch (1:1) kleine Ätzfiguren von leider etwas unsicherer Gestalt erhalten, die aber doch deutlich erkennen ließen, daß sie keine Polarität nach der tetragonalen Achse haben. Die Verfasser müssen daher die Richtigkeit der Kristallklasse C_4 ablehnen.

Von den fünf tetragonalen Kristallklassen ohne polare Achse (D_{4h} , C_{4h} , D_4 , S_4 , V_d) kommen nur diejenigen Klassen in Betracht, die keine Symmetrieebene parallel zur tetragonalen Achse besitzen (wegen des schon oben diskutierten Lauediagramms mit Primärstrahl parallel zur tetragonalen Achse). Dies sind die Klasse D_4 (Kennzeichen tetragonale Hauptachse und vier digonale Achsen senkrecht dazu) und die auch schon von NITTA diskutierten Klassen C_{4h} (Kennzeichen tetragonale Achse mit einer Symmetrieebene senkrecht zur tetragonalen Achse und Symmetriezentrum) und S_4 (Kennzeichen tetragonale Drehspiegelachse). D_4 und C_{4h} scheiden nach den Versuchen der Verfasser aus, da die gekreuzte

Lage der beiden Endrechtecke anzeigt, daß keine einfache tetragonale Achse, sondern eine tetragonale Drehspiegelachse vorliegt.



- ⊗ Zentrales Kohlenstoffatom.
- × Sauerstoffatome in der Ebene des zentralen Kohlenstoffatoms
- Kohlenstoffatome in einer höheren Ebene.
- Kohlenstoffatome in einer niedrigeren Ebene

Fig. 3.

Es bleibt somit nur S_4 übrig.

Von den in der Klasse S_4 möglichen Raumgruppen S_4^1 und S_4^2 scheidet S_4^1 aus, da in dieser Klasse keine Reflexionen ausgelöscht werden dürften. Es bleibt nur die Raumgruppe S_4^2 , die den beobachteten Auslöschungen ($H + K + L$ ungerade, Raumzentrierung) entspricht. In der Raumgruppe S_4^2 sind folgende Punktlagen möglich:

Anzahl	Zähligkeit	Eigensymmetrie	Freiheitsgrade
4	2	S_4	0
2	4	C_2	1
1	8	C_1	3

Die zentralen Kohlenstoffatome müßten also die Eigensymmetrie S_4 besitzen. Da diese Symmetrie durch eine tetragonale Drehspiegelachse gekennzeichnet ist, so folgt daraus, daß das Molekül

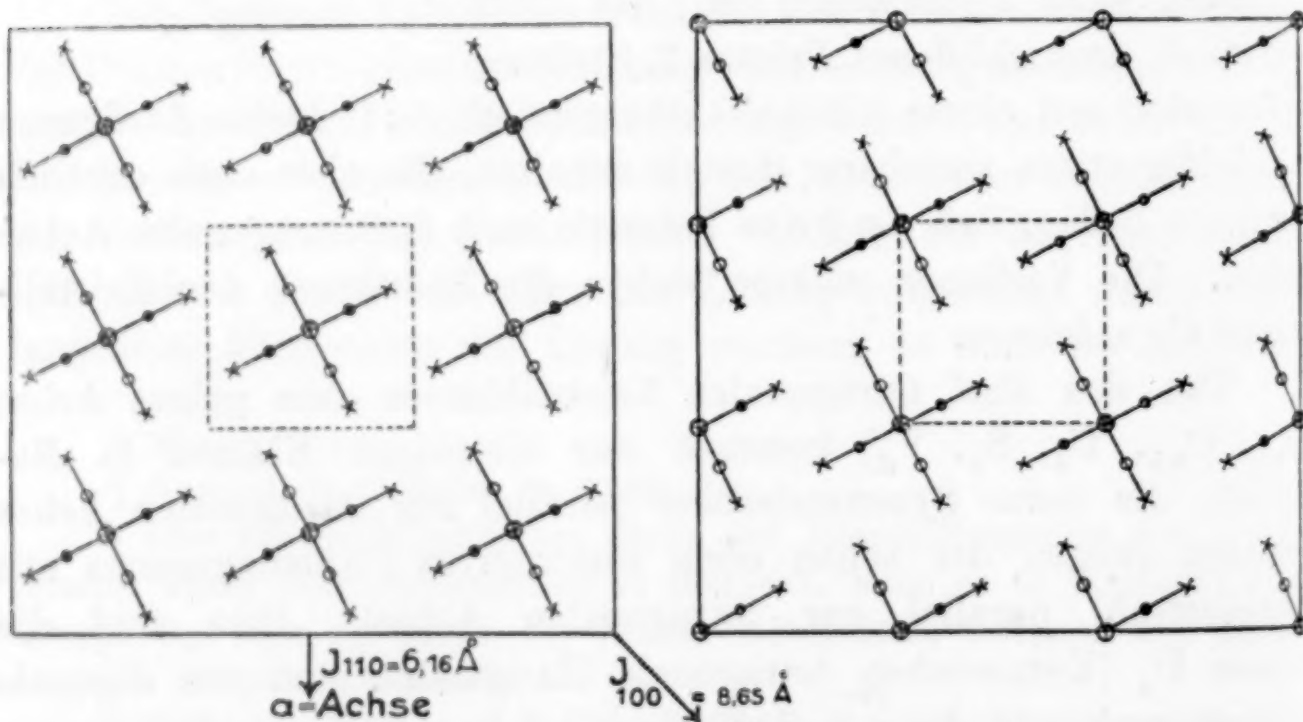


Fig. 4.

tetraedrisch gebaut sein muß, etwa entsprechend Fig. 3. In Fig. 4 ist die wahrscheinlichste Atomanordnung in zwei übereinanderliegenden Molekülschichten angegeben.

Zusammenfassung.

Die Entscheidung der Frage, ob das zentrale Kohlenstoffatom im Pentaerythrit pyramidal oder tetraedrisch ist, hängt ab von der Richtigkeit der makroskopischen Feststellung einer polaren Achse. Die beschriebenen Wachstums- und Ätzversuche lassen im Gegensatz zu den Versuchen von MARTIN nicht auf eine polare Achse schließen. Wegen der fehlenden Polarität und des beobachteten Habitus halten die Verfasser die Kristallklasse S_4 und die Raumgruppe S_4^2 für die richtige. Für die geometrische Stereochemie von WEISSENBERG kann daher der kristallisierte Pentaerythrit nicht mehr als eine experimentelle Stütze im bisherigen Sinne herangezogen werden.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1927.

Über die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung.

Mit einer Figur im Text.

Von G. TAMMANN und K. BOCHOW.

Bringt man Kautschuk und ein Stück Zink in 1-molare Schwefelsäure, erhöht dann den Druck auf 550 kg/cm^2 , so nimmt der Kautschuk im Laufe von 48 Stunden so viel Wasserstoff auf, daß er 15 bis 20 Minuten nach Erniedrigung des Druckes noch das 2- bis 3,5fache seines ursprünglichen Volumens zeigt. Im Kautschukstück bilden sich nach der Druckerniedrigung kleine Bläschen, die im durchscheinenden Kautschuk eine starke Trübung hervorrufen, die im Innern des Stückes stärker ist als an den Rändern, und die während der Wasserstoffabgabe mit der Zeit verschwindet. Durchschneidet man ein Stück aus rotem oder grauem Kautschuk während der Wasserstoffabgabe, so hört man knallartige Geräusche beim Durchschneiden größerer Wasserstoffbläschen, und die Schnittfläche wölbt sich konvex hervor. Von Beginn der Druckentspannung bis zur Entnahme des Kautschuks aus der Säure verstreichen etwa 15 bis 20 Minuten; nach dieser Zeit war die Volumenvergrößerung des Kautschuks längst beendet und die Abgabe des Wasserstoffes schon weit vorgeschritten. Ein Gummistopfen, der zur Hälfte in ein Glasrohr gepreßt war, hatte nach jener Zeit die Form eines Sektkorkens angenommen, und der im Glasrohr befindliche Teil hatte sich stark verlängert. Nahm man den gequollenen Stopfen aus dem Glasrohr, so nahm er in etwa einer Minute eine seiner ursprünglichen Gestalt ähnliche Form wieder an.

Bei der Einwirkung von Zink auf 1-mol. Schwefelsäure ändert sich nach 48 Stunden der Druck durch Entwicklung von Wasserstoff nicht mehr. Dann ist auch der in der Schwefelsäure befindliche Kautschuk mit Wasserstoff gesättigt; denn Kautschukstücke verschiedener Gewichte gaben von 15 Minuten nach der Druck-

entspannung, bis sie ihr ursprüngliches Volumen wieder angenommen haben, pro Gramm derselben Sorte die gleiche Wasserstoffmenge ab.

15 bis 20 Minuten nach der Druckentspannung ist, wie aus folgender Überschlagsrechnung sich ergibt, nur noch $\frac{1}{5}$ des aufgenommenen Wasserstoffes im Kautschuk vorhanden. Wenn der Absorptionskoeffizient des roten Kautschuks 0,085 ist¹⁾, so lösen sich bei 550 kg/cm² 45 cm³ und bei 1150 kg cm² 95 cm³ Wasserstoff. Gleich nach der Druckentspannung herrscht also im Kautschuk ein von innen nach außen gerichteter Druck von 45 bzw. 95 Atm., die in den ersten 15 Minuten schnell absinken. Nach 15 Minuten werden noch 8 bzw. 16 cm³ Wasserstoff abgegeben, nach 15 Minuten ist also

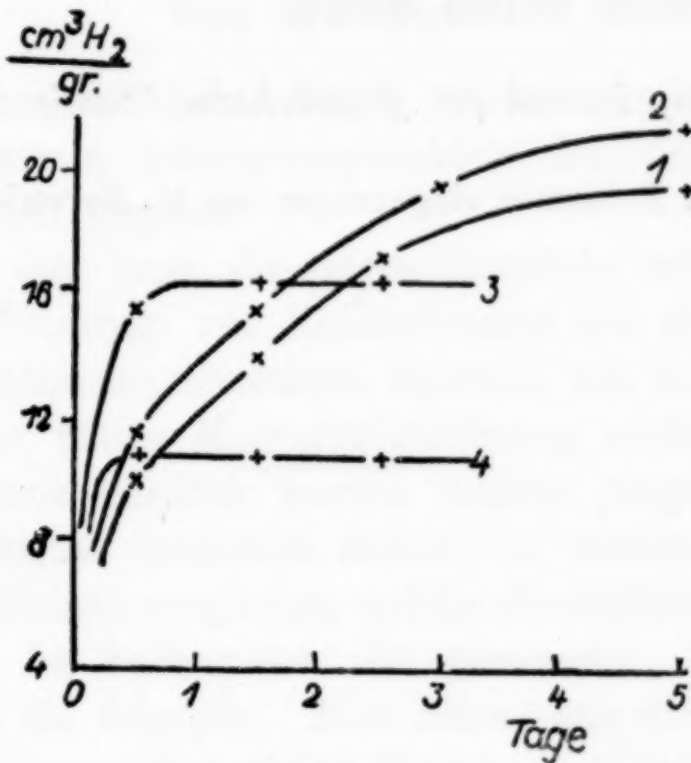


Fig. 1.

nur etwa $\frac{1}{5}$ der ursprünglich in Kautschuk gelösten Wasserstoffmenge vorhanden. Da die von 15 Minuten an abgegebene Wasserstoffmenge dem Druck proportional ist, unter dem der Kautschuk mit Wasserstoff gesättigt ist, so muß der Absorptionskoeffizient des Kautschuks für Wasserstoff angenähert unabhängig vom Druck sein.

Abgegebene cm³ H₂.

	550 kg/cm ²	1150 kg/cm ²
Roter Kautschuk	8,0	16,2
Graner „	9,45	19,1
Transparent. Kautschuk	8,25	14,1
Schwarzer vulkanisierter Kautschuk	10,0	—
Schwarzer unvulkanisierter „	3,95	8,55

¹⁾ S. v. WROBLEWSKI, Wied. Ann. 8 (1879), 29.

Verschiedene Kautschuksorten gaben von 15 Minuten an im Laufe von 4 Tagen vorstehende Wasserstoffmengen pro Gramm ab, nachdem sie bei 550 kg/cm² bzw. 1150 kg/cm² mit Wasserstoff gesättigt waren.

Sättigt man verschiedene Kautschuksorten 53 Stunden bei 1150 kg/cm², so sind die Wasserstoffvolumina pro Gramm Kautschuk, die von rotem und grauem Kautschuk von 15 Minuten an abgegeben werden, durch die Kurven 1 und 2 in Figur 1 und für transparenten und nicht vulkanisierten schwarzen Kautschuk durch die Kurven 3 und 4 dargestellt. Man sieht, daß der rote und graue Kautschuk den Wasserstoff auch anfangs viel langsamer abgeben als die beiden andern Sorten.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1927.

Über die Titration nach Fajans.

2. Mitteilung.

Bestimmung des Mercuroions und Bromions.

Von R. BURSTEIN.

In der vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurde eine ausführliche Beschreibung der neuen Adsorptionsmethode der Titration für Blei- und Ferrocyanionen gegeben.

Hier sollen nur kurz diejenigen Resultate mitgeteilt werden, welche bei der Titration von Kaliumbromid mit Mercuronitrat bei Gegenwart von alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator erhalten wurden. Da die nötige Mercuronitratlösung nicht durch genaue Einwage des Salzes bereitet werden konnte (wegen des Gehaltes unseres Präparates an basischen Salzen), so wurden die Titrationsresultate mit denjenigen verglichen, welche die elektrolytische Methode ergab. Letztere ist bekanntlich die genaueste. Die Ausführung der Titration ist die folgende. Man nimmt mit der Pipette 25 cm³ der Bromkaliumlösung, fügt einige Tropfen des Indicators²⁾ zu und titriert mit der HgNO₃-Lösung. Beim Äquivalenzpunkt findet ein scharfer Umschlag von Gelb (Farbe des Alizarins) nach Rotviolett statt.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten einige Analysenresultate.

Tabelle 1.

Titrierte Menge der 0,0965/n-Br Lösung in cm ³	Verbrauchte Menge der HgNO ₃ in cm ³	g Hg in 20 cm ³ Lösung titro- metrisch bestimmt	g Hg in 20 cm ³ Lösung elektro- lytisch bestimmt.
25	39,70	0,2431	0,2430
25	39,68		
25	39,68		0,2435
25	39,70		
25	39,73		

¹⁾ R. BURSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 164 (1927), 219.

²⁾ Über deren Herstellung vgl. l. c.

Tabelle 2.

Titrierte Menge der 0,0965/n-KBr Lösung in cm ³	Verbrauchte Menge der HgNO ₃ in cm ³	g Hg in 20 cm ³ Lösung titro- metrisch bestimmt	g Hg in 20 cm ³ Lösung elektro- lytisch bestimmt
25	21,35	0,4521	0,4526
25	21,35		
25	21,37		
25	21,33		

Wie aus den Tabellen ersichtlich, stimmen die Titrationsdaten sowohl untereinander als mit denjenigen der elektrolytischen Methode gut überein.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers wird zu der zu untersuchenden Lösung ein Überschuß von KBr-Lösung zugegeben und dann mit einer HgNO₃-Lösung bekannten Titors zurücktitriert.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1927.

Erwiderung an Herrn R. Ruer.

VON FRANZ WEVER.

Die Kritik von Herrn RUER¹⁾ an meiner Arbeit über die Natur der magnetischen Umwandlung des Eisens²⁾ macht in einigen Punkten eine Richtigstellung notwendig.

Herr RUER übersieht zunächst, daß die von mir als Fig. 1 mitgeteilte Abkühlungskurve lediglich zur allgemeinen Kennzeichnung der Lage der Umwandlungspunkte dient und keinerlei sonstige Schlüsse an sie geknüpft werden.

Meine Ausführungen über die Beziehung der Differenz-Temperaturkurve (Roberts-Austen-Kurve) zur Zeit-Temperaturkurve³⁾ werden durch die beiläufige Bemerkung von Herrn RUER über die angeblichen Schwierigkeiten bei der Auswertung von Differenz-Temperaturkurven nicht widerlegt; es bleibt vielmehr bestehen, daß die Differenz-Temperaturkurve ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Beurteilung des Verlaufs einer Umwandlung darstellt.

Die von mir als Fig. 11 und 12 meiner Arbeit mitgeteilten Differenz-Temperaturkurven lassen eindeutig erkennen, daß auf ihnen im Bereich der A_2 -Umwandlung weder bei der Erhitzung noch bei der Abkühlung Punkte mit horizontaler Tangente $\left(\frac{d\Theta}{d(\Theta - \Theta_1)} = 0\right)$ auftreten; damit ist ebenso eindeutig erwiesen, daß auf der entsprechenden Zeit-Temperaturkurve keine Haltepunkte vorkommen. Herr RUER geht auf diesen Schritt meiner Schlußfolgerungen nicht ein; er zieht vielmehr vor, aus einer subjektiven Umzeichnung meiner Aufnahmen das Vorhandensein einer Reihe von Kunstfehlern zu beweisen und damit die Überzeugungskraft meiner Versuche in Zweifel zu stellen. Die Genauigkeit der Wiedergabe, wie auch der von Herrn RUER vorgenommenen Umzeichnung

¹⁾ R. RUER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 165 (1927), 142.

²⁾ F. WEVER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 162 (1927), 193; *Mitt. a. d. K. W.-Inst. f. Eisenf.* 9 (1927), 151.

³⁾ F. WEVER und K. APEL, *Mitt. a. d. K. W.-Inst. f. Eisenf.* 4 (1923), 87.

reicht jedoch nicht entfernt aus, um die daran angeschlossene Kritik zu rechtfertigen.

Es erscheint mir zwecks Vermeidung einer weiteren Verschiebung des Kernes der Diskussion geboten, darauf hinzuweisen, daß meine Arbeit lediglich einen Beitrag zu der von der überwiegenden Mehrzahl von Fachgenossen seit langem angenommenen, auf eine Fülle zuverlässigster Beobachtungen gestützten Auffassung über die nicht polymorphe Natur der magnetischen Umwandlung darstellt. Diese vor allem von BENEDICKS, MAURER und HONDA vertretene Ansicht würde auch dann unerschüttert bestehen bleiben, wenn meine Versuche in der Tat so schlecht gewesen wären, wie sie Herr RUER macht.

Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1927.

Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten.

Von PRIYADARANJAN RÂY und BIJOY KALI GOSWAMI.¹⁾

Es ist bereits früher²⁾ gezeigt worden, daß Hydrazin mit verschiedenen Metallsalzen Verbindungen gibt, die den Ammoniakverbindungen ähnlich sind. Es ist auch bekannt³⁾, daß schweflige Säure beträchtliche Neigung zeigt zur Bildung von Komplexsalzen, in denen der Säurerest durch nicht ionogene Valenzen an das edele oder schwere Metall gebunden ist. In der vorliegenden Mitteilung werden Verbindungen von Hydrazin mit Sulfiten zweiwertiger Metalle beschrieben.

Bei der Herstellung dieser Verbindungen kamen die vier folgenden Verfahren zur Anwendung.

1. Eine Lösung des Metallsulfites in überschüssiger schwefliger Säure wurde mit verdünnter Hydrazinhydratlösung gerade neutralisiert.

2. Eine Lösung des Sulfites in überschüssiger schwefliger Säure wurde zu einem Überschuß von verdünnter Hydrazinhydratlösung zugesetzt.

3. Eine Lösung des Sulfites in überschüssiger schwefliger Säure wurde zu einem Überschuß der sehr konzentrierten Lösung von Hydrazinhydrat zugesetzt.

4. Die nach einer der drei angegebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen mit freiem, an das Metallsulfit gebundenem Hydrazin (d. h. also Verbindungen vom Typus $(MSO_3)_n \cdot xN_2H_4$, wo $M = Co, Ni, Zn, Mn, Cd$ und x und n ganze Zahlen bedeuten) wurden in Gegenwart von Wasser mit Schwefeldioxyd behandelt, und die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Kristalle ausgeschieden.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ CURTIUS u. SCHRADER, *Journ. prakt. Chem.* (2) 50 (1894), 311; HOFMANN u. MARBURG, *Ber.* 30 (1897), 2019; FRANZEN u. MAYER, *Z. anorg. Chem.* 60 (1909), 247; FRANZEN u. LUCKING, ebenda 70 (1911), 145; RÂY u. SIRCAR, *Trans. Chem. Soc.* 117 (1920), 321.

³⁾ BARTH, *Z. physik. Chem.* 9 (1892), 176; BERGLUND, *Ber.* 7 (1874), 470; SEUBERT u. KOBBE, *Ber.* 23 (1890), 2558.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 168.

Es ist zu bemerken, daß die unter ähnlichen Bedingungen hergestellten Verbindungen verschiedener Metalle nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen; so erhält man unter Verwendung der ersten Arbeitsweise bei Mangan, Kobalt und Cadmium Verbindungen der folgenden Zusammensetzung: $\text{MnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$; $5\text{CoSO}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Bei Nickel und Zink hatten die nach diesem Verfahren hergestellten Stoffe unbestimmte Zusammensetzung.

Die meisten dieser Verbindungen sind entweder unlöslich oder nur wenig löslich in Wasser. Sie lösen sich aber in verdünnten Mineralsäuren unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Die Kobaltverbindung $\text{CoSO}_3(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hergestellt nach der vierten Methode) ist außerordentlich löslich in Wasser. Aus allen Verbindungen werden durch Natriumhydroxyd die Hydroxyde der Metalle gefällt, bei der Zinkverbindung erhält man aber eine klare Lösung, indem das Zink offenbar als Zinkat in Lösung geht.

Nickel- und Kobaltverbindung besitzen sehr charakteristische Färbungen.

Beim Erhitzen der trockenen Verbindungen im Reagenzglas erhielt man ein weißes Sublimat und es trat der Geruch von SO_2 auf bei allen Doppelsulfiten und auch bei einigen Hydrazinverbindungen. Das weiße Sublimat bestand aus Ammoniumsulfat. Im Reagenzglas hinterblieben die Sulfide der Metalle, und zwar beim Mangansalz ein fast schwarzer Rückstand, beim Cadmium ein gelber, bei Nickel und Kobalt ein schwarzer und bei Zink ein weißer Rückstand. Diese Sulfide lieferten bei Behandlung mit verdünnter warmer Salzsäure Schwefelwasserstoff.

Es folgt nun eine Liste der hergestellten Verbindungen.

Mangansalz.	Nickelsalze.
$\text{MnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$.	1. $\text{NiSO}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
	2. $\text{NiSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
	3. $4\text{NiSO}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
Kobaltsalze.	Zinksalze.
1. $5\text{CoSO}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;	1. $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{CoSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;	2. $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$.
3. $2\text{CoSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;	
4. $\text{CoSO}_3 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;	
5. $\text{CoSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.	
	Cadmiumsalze.
	1. $\text{CdSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$;
	2. $\text{CdSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$.

Die dargestellten Doppelsulfite enthielten kein Kristallwasser, mit Ausnahme der Kobaltverbindungen.

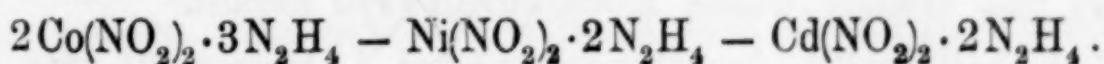
Es wurden auch die Bisulfite von Barium, Calcium und Strontium verwendet, doch lieferten sie keine Verbindungen, und nur die Sulfite der Metalle wurden gefällt.

Auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Uranylsulfit in schwefliger Säure wurde untersucht; die erhaltenen Produkte hatten aber unbestimmte Zusammensetzung. Aus der Analyse verschiedener Proben konnte man schließen, daß wahrscheinlich eine Verbindung der Zusammensetzung $5\text{UO}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird, die aber leicht durch Wasser sich zersetzt, so daß der Prozentgehalt an N_2H_4 in verschiedenen Proben wechselt.

Zu einer konzentrierten Lösung von Eisenalaun wurde tropfenweise eine Lösung von Hydrazinbisulfit zugesetzt, wobei man einen gelben körnigen Niederschlag veränderlicher Zusammensetzung erhielt.

Sodann wurde die Einwirkung von sehr verdünntem Hydrazin auf gut gekühlte Gemische von Co-, Ni-, Cd-, Zn- und Mn-Acetat mit NaNO_2 untersucht. Bei Kobalt, Nickel und Cadmium erhielt man bestimmte Verbindungen; bei Zink entstand aber ein durch Zinkhydroxyd verunreinigtes Produkt und bei Mangan wurde nur das Hydroxyd gefällt. Dies zeigt, daß Kobalt, Nickel und Cadmium stärkere Neigung zur Bildung von Komplexsalzen besitzen.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen von Hydrazin mit den Nitriten von Kobalt, Nickel und Cadmium waren sehr ähnlich. Sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Detonation. Bei Behandlung mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure trat Explosion ein, wobei das Kobaltsalz eine Lichterscheinung zeigte. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren wurden N_2 und N_2O entwickelt. Alle drei Salze reagieren alkalisch gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser wurden die Hydroxyde von Kobalt und Cadmium gefällt, während das Nickelsalz ohne Ausfällung des Hydroxydes in Lösung ging. Das klare Filtrat von den Hydroxyden des Kobalts und des Cadmiums gab bei Behandlung mit verdünnten Säuren N_2 und N_2O . Die Lösung enthielt wahrscheinlich Hydrazinnitrit. Die erhaltenen Verbindungen haben die folgenden Formeln:



Versuche.

Verbindungen mit Metallsulfiten.

Mangansalze.

Eine Lösung von Manganosulfit in überschüssiger schwefliger Säure wurde genau mit verdünnter Hydrazinhydratlösung neutrali-

siert. Man erhielt einen weißen kristallinen Niederschlag, den man zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol wusch, und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$$\text{Mn} = 22,07 \% ; \quad \text{S} = 25,75 \% ; \quad \text{N}_2\text{H}_4^1) = 12,67 \% .$$

Berechnet für $\text{MnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$:

$$\text{Mn} = 22,07 \% ; \quad \text{S} = 25,71 \% ; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 12,85 \% .$$

Der Stoff reagierte sauer gegen Lackmus; er war etwas löslich in Wasser, so daß sich in der Lösung Mn^{++} , SO_3^{--} und Hydrazin nachweisen ließen. Mit siedendem Wasser trat keine Zersetzung ein. Verdünntes Ammoniak fällte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ beim Schütteln.

Wenn eine Lösung von Manganbisulfit tropfenweise zu einem Überschuß von starkem Hydrazinhydrat zugesetzt wurde, bildete sich zuerst ein weißer Niederschlag, der jedoch durch überschüssiges Hydrazinhydrat in Manganhydroxyd übergeführt wurde, das bald durch Oxydation an der Luft braun wurde.

Kobaltsalze.

1. Eine Lösung von Kobaltbisulfit wurde hergestellt aus Kobalthydroxyd und schwefliger Säure; sie wurde dann mit verdünnter Hydrazinhydratlösung tropfenweise versetzt, bis man gerade eine neutrale Lösung erhielt. Es fiel ein voluminöses, lichtrötliches Pulver aus, das man zuerst mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit absolutem Alkohol wusch und im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$$\text{Co} = 26,79, 26,65 \% ; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 26,46, 26,01 \% ; \quad \text{S} = 14,90, 14,86 \% .$$

Berechnet für $5\text{CoSO}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{Co} = 27,03 \% ; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 26,40 \% ; \quad \text{S} = 14,66 \% .$$

Der Stoff war kristallinisch und reagierte neutral gegen Lackmus. Er löste sich etwas in Wasser, so daß die Lösung die Reaktionen von Co^{++} -, N_2H_4 - und SO_3^{--} -Ionen erkennen ließ. Beim Kochen mit Wasser wurde Kobaltohydroxyd gefällt.

2. Kobaltbisulfit, das ebenso wie bei 1. hergestellt war, wurde tropfenweise zu einem Überschuß von konzentrierter Hydrazinhydratlösung zugesetzt. Es entstand ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag. Diesen wusch man mit sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung und nach Entfernung der oberen Schicht des gewaschenen

¹⁾ Nach dem Verfahren von RÂY u. SEN, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 380.

Niederschlag vom Saugfilter trocknete man den unteren Teil im Vakuum über Schwefelsäure. Das vakuumtrockne Produkt wurde an den Seiten gelb. Man beseitigte den gelben Teil und analysierte das rötliche Pulver.

Eine andere Probe wurde 4—5 Tage im gewöhnlichen Exsiccator getrocknet, wobei sich keine gelbe Schicht bildete. Auch dieses Präparat wurde analysiert und die Ergebnisse stimmen mit den beim ersten erhaltenen überein.

Gefunden:

Co = 26,37, 27,2 %; N_2H_4 = 28,62, 29,05 %; S = 14,16 %.

Berechnet für $\text{CoSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Co = 26,69 %; N_2H_4 = 28,96 %; S = 14,48 %.

Selbst bei 110° wurde das Wasser nicht vollständig ausgetrieben. Bei 125° zersetzte sich der Stoff. Er reagierte alkalisch gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser wurde Kobalhydroxyd gefällt.

3. Die zuerst erhaltene Kobaltverbindung $5\text{CoSO}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser aufgeschwemmt und mit SO_2 behandelt. Man erhielt eine gelbe Lösung, die bei allmählicher Verdampfung auf dem Wasserbade braune Kristalle lieferte. Diese wusch man mit Wasser und absolutem Alkohol und trocknete sie im Vakuum über Schwefelsäure.

Gefunden:

Co = 32,28 %; N_2H_4 = 8,72 %; S = 17,34 %.

Berechnet für $2\text{CoSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

Co = 32,42 %; N_2H_4 = 8,79 %; S = 17,58 %.

Bei 110° wurde nicht das ganze Wasser abgegeben, vielmehr gingen nur 8,2% fort, während fast 14,9% Wasser vorhanden waren. Das Salz reagierte neutral gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser zersetzte es sich nicht, sondern ging etwas in Lösung.

4. Die unter 2. erhaltene Kobaltverbindung $\text{CoSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser aufgeschwemmt und mit SO_2 behandelt, bis gerade eine klare Lösung entstand. Diese filtrierte man und fällte sie unvollständig durch Alkohol, wobei sehr schwach rötliche Kristalle erhalten wurden. Sie erwiesen sich als sehr löslich in Wasser und wurden daher mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Gefunden:

Co = 18,11, 18,47 %; N_2H_4 = 20,14, 19,45 %; S = 19,99 %.

Berechnet für $\text{CoSO}_3 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Co = 18,38 %; N_2H_4 = 19,93 %; S = 19,93 %.

Selbst bei 120° ging das Wasser nicht vollständig fort. Beim Kochen mit Wasser trat keine Zersetzung ein, aber das Salz ging fast völlig in Lösung. Beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak in der Kälte ging es vollständig in Lösung. Beim Sieden der ammoniakalischen Lösung fand keine Zersetzung statt. Die Lösung hatte eine schwachrote Farbe.

5. Die unter 2. erhaltene Kobaltverbindung $\text{CoSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde, wie bei 4., in Wasser aufgeschwemmt und mit SO_2 behandelt, bis die Lösung daran gesättigt war. Die filtrierte Flüssigkeit fällte man vollständig mit Alkohol. Man wusch den Niederschlag durch Dekantierung mit sehr verdünnter schwefliger Säure, saugte ihn dann ab und wusch zuerst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol. Das rote kristallisierte Salz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Verbindung erhielt man auch durch wiederholtes Eindampfen des Salzes $\text{CoSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit schwefliger Säure zur Trockne. Es entstand zuerst ein gelbes Produkt, das bei weiterer Behandlung die rote Verbindung lieferte.

Gefunden:

$\text{Co} = 22,67\%$; $\text{N}_2\text{H}_4 = 12,26\%$; $\text{S} = 24,53\%$; H_2O (Verlust bei 104°) = $3,16\%$.

Berechnet für $\text{CoSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

$\text{Co} = 22,52\%$; $\text{N}_2\text{H}_4 = 12,21\%$; $\text{S} = 24,43\%$; $\text{H}_2\text{O} = 3,45\%$.

Das Salz reagierte sauer gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser zersetzte es sich nicht, sondern ging wie die anderen Doppelsulfite in begrenztem Maße in Lösung. Es war deutlich in schwefliger Säure löslich. Beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak in der Kälte ging es vollständig in Lösung, beim Sieden fand keine Zersetzung statt. Die Lösung hatte eine gelbe Farbe. Beim Aufbewahren in einem Präparatenrohr an der Luft trat Zersetzung ein.

Nickelsalze.

1. Nickelcarbonat wurde in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefeldioxyd behandelt. Man erhielt eine klare Lösung, die filtriert und tropfenweise einem Überschuß von starkem Hydrazinhydrat zugesetzt wurde. Man erhielt ein rosafarbiges Pulver, das man mit verdünnter Hydrazinlösung auf dem Saugfilter wusch und dann im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$\text{Ni} = 23,3\%$; $\text{N}_2\text{H}_4 = 37,55, 37,35\%$; $\text{S} = 12,81\%$; H_2O (Verlust bei 100°) = $7,29\%$.

Berechnet für $\text{NiSO}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$\text{Ni} = 23,23\%$; $\text{N}_2\text{H}_4 = 37,99\%$; $\text{S} = 12,86\%$; $\text{H}_2\text{O} = 7,12\%$.

Das Salz war körnig und reagierte alkalisch gegen Lackmus. Im feuchten Zustande wurde es bei der Behandlung mit Wasser blau. Beim Kochen mit Wasser, in dem es praktisch unlöslich ist, trat keine Zersetzung ein. Wenn man es mit konzentrierter Salpetersäure behandelte und schwach erwärmte, so zersetzte es sich explosionsartig.

2. Nickelbisulfitlösung, die in der angegebenen Weise dargestellt war, wurde tropfenweise zu einem Überschuß verdünnter Hydrazinlösung zugesetzt, bis man eine fast neutrale Lösung erhielt. Es fiel ein himmelblaues Pulver aus, das man zuerst durch Dekantieren und dann an der Filterpumpe mit Wasser wusch. Schließlich wurde es mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Gefunden:

Ni = 24,03, 23,75 %; N_2H_4 = 27,9, 27,92 %; S = 13,45, 13,78 %.

Berechnet für $NiSO_3 \cdot 2N_2H_4 \cdot H_2O$:

Ni = 24,58 %; N_2H_4 = 26,81 %; S = 13,41 %.

Der zu hohe Wert an Hydrazin wird wahrscheinlich bedingt durch eine geringe Beimengung der ersten Verbindung, die durch Waschen nicht vollständig beseitigt werden konnte. Die beiden Molekeln Wasser wurden auch nicht bei 150° entfernt, und oberhalb dieser Temperatur begann die Zersetzung. Das Salz reagierte alkalisch gegen Lackmus. Es wurde durch siedendes Wasser nicht zersetzt, ging aber in gewissem Grade in Lösung, wie sich aus der blauen Farbe der Flüssigkeit ergab.

3. Die bei Nr. 2 erhaltene Nickelverbindung wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefeldioxyd behandelt, bis eine klare grüngelbe Lösung entstand. Bei allmählicher Verdampfung auf dem Wasserbade erhielt man grüne Kristalle. Diese sammelte man, wusch sie zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und trocknete sie im Vakuum über Schwefelsäure.

Gefunden:

Ni = 30,13, 30,04 %; N_2H_4 = 12,48, 12,35 %; S = 16,85 %.

Berechnet $4NiSO_3 \cdot 3N_2H_4 \cdot 7H_2O$:

Ni = 30,25 %; N_2H_4 = 12,36 %; S = 16,49 %.

Selbst bei 155° wurde nicht alles Wasser ausgetrieben. Bei 100° gingen nur 6,8 % Wasser fort, während 16,2 % darin enthalten waren.

Die Substanz reagierte neutral gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sie sich nicht und ging auch nicht in Lösung.

Zinksalze.

1. Eine Zinkbisulfitlösung, hergestellt aus Zinkcarbonat in wäßriger Suspension durch Schwefeldioxyd, wurde tropfenweise zu einem Überschuß starker Hydrazinlösung zugesetzt. Man erhielt einen voluminösen weißen Niederschlag, den man mit verdünnter Hydrazinhydratlösung wusch und im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$$\text{Zn} = 27,38\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 27,48, 27,27\%; \quad \text{S} = 13,26\%.$$

Berechnet für $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

$$\text{Zn} = 27,63\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 27,08\%; \quad \text{S} = 13,54\%.$$

Das Salz reagierte alkalisch gegen Lackmus. Beim Kochen mit Wasser trat keine Zersetzung ein, aber es war etwas löslich; in verdünnter Natriumhydroxydlösung löste es sich auf.

2. Die bei 1. erhaltene Verbindung $\text{ZnSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurde in Wasser suspendiert und mit SO_2 behandelt. Es bildete sich sogleich das Doppelsulfit als weißes Kristallpulver. Man wusch mit sehr verdünnter schwefliger Säure, dann mit verdünntem Alkohol und schließlich mit absolutem Alkohol, worauf man im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$$\text{Zn} = 25,3\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 12,47\%, 12,57; \quad \text{S} = 24,69\%.$$

Berechnet für $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$:

$$\text{Zn} = 25,1\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 12,36\%; \quad \text{S} = 24,71\%.$$

Die Substanz reagierte sauer gegen Lackmus. Sie war den anderen Doppelsulfiten in jeder Beziehung ähnlich, löste sich aber im Gegensatz zu ihnen in verdünnter Natriumhydroxydlösung. Wenn eine Lösung von Zinkbisulfit zu einem Überschuß verdünnter Hydrazinhydratlösung zugesetzt wurde, oder wenn man sie mit dieser neutralisierte, so bildete sich ein Gemisch des Doppelsulfites $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$ mit Zinksulfit.

Cadmiumsalze.

1. Cadmiumcarbonat wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefeldioxyd behandelt; eine beträchtliche Menge blieb als Sulfit zurück und nur ein Teil ging als Bisulfit in Lösung. Man filtrierte und behandelte das klare Filtrat mit verdünnter Hydrazinhydratlösung, bis es fast neutral war. Es schied sich ein voluminöser weißer Niederschlag aus, den man mit Wasser und absolutem Alkohol wusch und dann im Vakuum über Schwefelsäure trocknete.

Gefunden:

$$\text{Cd} = 49,71\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 14,20\%; \quad \text{S} = 14,37\%.$$

Berechnet für $\text{CdSO} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$:

$$\text{Cd} = 50,09\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 14,26\%; \quad \text{S} = 14,26\%.$$

Das Salz reagierte alkalisch gegen Lackmus; beim Kochen mit Wasser erfolgte geringe Zersetzung und das Salz blieb praktisch ungelöst, es löste sich aber in verdünntem Ammoniak.

2. Wenn man eine Cadmiumbisulfitlösung zu einem Überschuß von starker Hydrazinlösung zusetzte, erhielt man ein weißes, voluminöses Pulver, das nach der Analyse mit dem unter 1. beschriebenen Präparat übereinstimmte.

3. Die bei 1. erhaltene Verbindung $\text{CdSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ wurde in Wasser aufgeschwemmt und mit SO_2 behandelt. Es bildet sich sogleich das Doppelsulfit als weißes Kristallpulver. Man wusch es mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit verdünntem und schließlich mit absolutem Alkohol, und trocknete es im Vakuum über Schwefelsäure.

Gefunden:

$$\text{Cd} = 37,15\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 10,3\%; \quad \text{S} = 20,75\%.$$

Berechnet für $\text{CdSO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_3$:

$$\text{Cd} = 36,68\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 10,44\%; \quad \text{S} = 20,88\%.$$

Die Substanz reagierte sauer gegen Lackmus. Ihre weiteren Eigenschaften stimmten mit denen der übrigen Doppelsulfite überein. Sie löste sich in verdünntem Ammoniak.

Verbindungen des Hydrazins mit den Nitriten von Kobalt, Nickel und Cadmium.

Kobaltsalz.

Eine verdünnte Kobaltacetatlösung wurde mit überschüssiger Natriumnitritlösung versetzt und das Gemisch in Eis gekühlt. Dann versetzte man es tropfenweise mit einer gut gekühlten Hydrazinhydratlösung, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbte und ein mattrotes Kristallpulver ausfiel. Ein Überschuß von Hydrazinhydrat wurde vermieden. Man wusch die Kristalle mit gut gekühltem 20%igen Alkohol und dann mit absolutem Alkohol, und trocknete sie im Vakuum über Schwefelsäure.

Gefunden:

$$\text{Co} = 28,94\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 23,45, 23,95\%; \quad \text{Gesamt-N} = 35,9\%.$$

Berechnet für $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$:

$$\text{Co} = 29,65\%; \quad \text{N}_2\text{H}_4 = 24,12\%; \quad \text{Gesamt-N}_2 = 35,2\%.$$

Nickelsalz.

Die Darstellung erfolgte in ähnlicher Weise wie die der Kobaltverbindung. Man erhielt ein blauviolett Pulver, das man zuerst mit kaltem Wasser, dann mit gekühltem Alkohol wusch und in der üblichen Weise trocknete.

Gefunden:

Ni = 27,34, 26,92 %; N₂H₄ = 29,32, 29,27 %; Gesamt-N₂ = 39,55 %.

Berechnet für Ni(NO₂)₂ · 2 N₂H₄:

Ni = 27,3 %; N₂H₄ = 29,77 %; Gesamt-N₂ = 39,07 %.

Cadmiumsalz.

Zur Darstellung arbeitete man ebenso, wie in den früheren Fällen. Es bildete sich ein weißes Kristallpulver, das man ebenso wie die Kobaltverbindung trocknete und auswusch.

Gefunden:

Cd = 41,92, 42,3 %; N₂H₄ = 24,1, 24,03 %; Gesamt-N₂ = 31,6 %.

Berechnet für Cd(NO₂)₂ · 2 N₂H₄:

Cd = 41,89 %; N₂H₄ = 23,85 %; Gesamt-N = 31,3 %.

Calcutta, University College of science.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1927.

Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen.

Von N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW.¹⁾

Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel.

Die Legierungen des Platins, also desjenigen Metalls, welches an der Spitze aller Edelmetalle steht, sind bis jetzt wenig erforscht. MATTHIESEN²⁾ fand 1867, bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin-Silberlegierungen, eine Krümmung der Leitfähigkeitskurve bei 33,3% Pt; auch fand er in demselben Punkt eine Krümmung der Ausdehnungskurve, hielt das aber noch für keinen genügenden Grund zur Annahme einer chemischen Verbindung. THOMPSON und MILLER³⁾ untersuchten 1906 mikroskopisch und chemisch die Legierungen von Platin mit Silber, und bestimmten auch ihre Leitfähigkeit. Es wurden fünf verschiedene Legierungen mit einem Maximalgehalt von 57,05 Gew.-% Pt untersucht. THOMPSON und MILLER bemerkten, daß beim schnellen Abkühlen einer Legierung mit 31,46% Pt helle Einschlüsse entstehen, was beim langsamen Abkühlen nicht der Fall ist. Wenn der Pt-Gehalt 37,89% beträgt, so bleiben die Einschlüsse auch beim langsamen Abkühlen bestehen. Der elektrische Widerstand wächst mit zunehmendem Pt-Gehalt; gleichzeitig wachsen auch das spezifische Gewicht und die Härte, die bei 57,05% Pt ihren Maximalwert erreicht. Die Autoren meinen, daß an dieser Stelle eine chemische Verbindung liegt, die die Auflösung des Platins aus den Platin-Silberlegierungen durch Salpetersäure bedingt.

Eine ausführliche Untersuchung des Kleingefüges und der Schmelzkurve wurde von DOERINCKEL⁴⁾ ausgeführt. Das von ihm erhaltene Schmelzdiagramm ist in Figur 1 wiedergegeben.

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript ins Deutsche übertragen von E. RABINOWITSCH-Berlin.

²⁾ *Journ. chem. Soc.* 20 (1867), 201.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 1115.

⁴⁾ *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 33.

Die Kurve ABC verbindet die Punkte der beginnenden Kristallisation; in B ist eine Unstetigkeit vorhanden. Im Gebiet zwischen 32 und 50% Pt ist die Kurve gestrichelt gezeichnet, da auf den Abkühlungskurven in diesem Gebiet keine Haltestellen beobachtet werden konnten. Wenn die Temperatur bis 1184° sinkt, reagieren die auf der Linie CB primär gebildeten Kristalle mit der flüssigen Phase der Zusammensetzung B , wobei Kristalle von der Art D entstehen. Vom Punkte D bis zum reinen Silber beobachtet man eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. DOERINCKEL wies

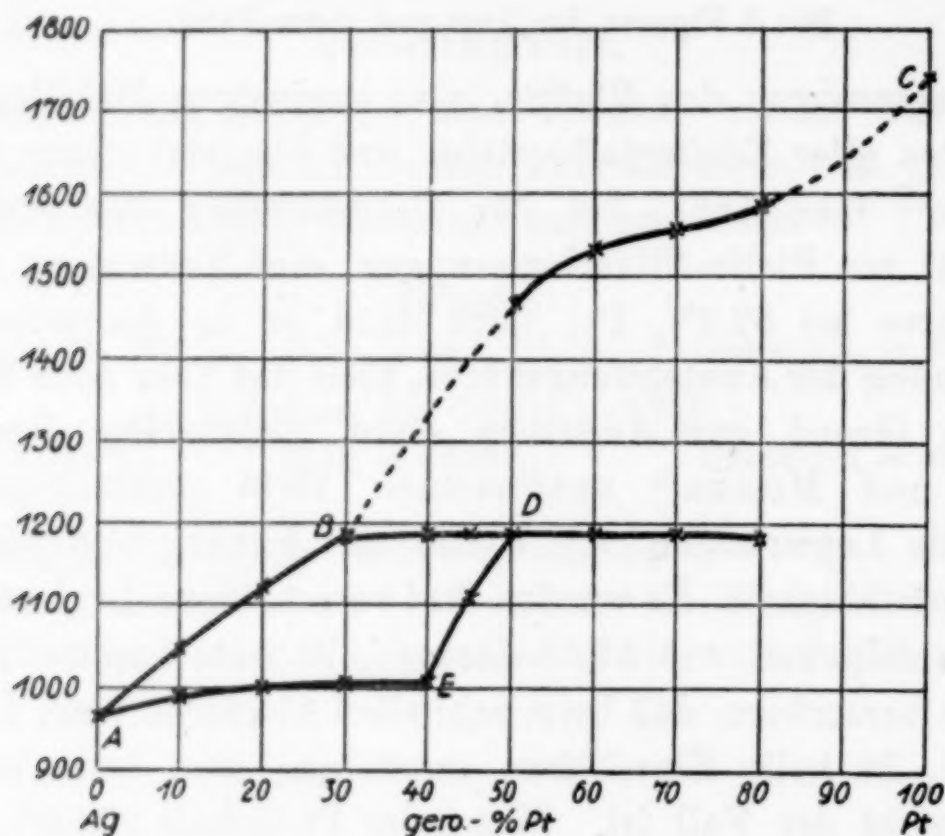


Fig. 1.

auf den scharfen Unterschied im mikroskopischen Bau von Legierungen mit über 50 Gew.-% Pt und derjenigen mit 45% Pt und weniger hin. In den Pt-reichen Legierungen sieht man zwei Strukturkomponenten: die eine entspricht dem Punkte D , die andere enthält mehr Platin. Auch ein sechstündiges Anlassen bei 1150° führt zu keiner Homogenität. Bei einem Pt-Gehalt von 45% verschwinden die Einschlüsse nach dem Anlassen fast vollständig; bei einem Gehalt unter 30% erscheinen sie auch beim raschen Abkühlen nicht. Infolge des Unterschieds in der Mikrostruktur der Schmelze mit dem Pt-Gehalt von $< 45\%$ und $> 50\%$ hält DOERINCKEL die Existenz einer Verbindung im Punkte D (47,5 Gew.-% Pt, entspricht PtAg_2) für möglich; jedoch sind zwingende Beweise für diese Annahme nicht vorhanden.

1. Härte und temporäre Zerreißfestigkeit.

Als Ausgangsmaterialien bei der Darstellung der Legierungen dienten reines Silber und ein Platin mit höchstens 0,3% Verunreinigungen. Zur Erzeugung hoher Temperaturen wurde ein elektrischer Kryptolofen benutzt. Das Schmelzen geschah in Morganitiegeln, die mit Asbestschnur umwickelt und in größere Schutztiegel eingestellt wurden. Die Legierungen mit über 70 Atom-% (80 Gew.-%) Platin wurden in einem Knallgasgebläse dargestellt. Der Verlust beim Schmelzen betrug etwa 1%; die Analysen zeigten, daß man diesen Verlust ohne größere Fehler vollständig auf die Rechnung des Silbers setzen kann.¹⁾ Die in Stcken von 20—50 g dargestellten Legierungen wurden entsprechend geschliffen und ihre Härte nach der BRINELL'schen Kugelmethode in einer Presse (System Alpha, Aktiebolaget Alpha in Stockholm) bei einer Belastung von 500 kg bestimmt.

Die Härte wurde nach der Formel:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{P}{S} \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$$

berechnet, wo

P die Belastung der Kugel in kg ($P = 500$),

S die Fläche des Abdrucks in mm^2 ;

D den Durchmesser der Kugel ($D = 10$ mm),

und

d den Durchmesser des Abdrucks in mm bedeutet.

Die Härte der nicht-angelassenen Legierungen ist von keinem besonderen Interesse, da die unvollständige Einheitlichkeit der festen Lösungen in den gegossenen Schmelzen die wahre Härte entstellt.

Alle Legierungen wurden nunmehr in einem Widerstandsofen mit Nickelwicklung bei etwa 650° 3 Tage lang angelassen, und die Härte in derselben Presse und bei gleicher Belastung wieder bestimmt. Dann wurde das Anlassen 48 Stunden lang in einem Ofen mit Platinwicklung wiederholt, wobei die Legierungen mit einem Pt-Gehalt unter 40 Gew.-% bei 950°, die übrigen Legierungen bei

¹⁾ Z. B. enthält die Legierung Nr. 8, berechnet nach der Einwage, unter Berücksichtigung des Ag-Verlustes, 40,25% Pt, während direkte Analyse 40,14% Pt ergab; analoge Zahlen betragen für die Legierung Nr. 15 86,16 und 86,19% Pt, usw.

1050° angelassen wurden. Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in Tabelle 1 und Figur 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr. der Legierung	Pt-Gehalt		Härte nach BRINELL in kg/mm ² (H)		Temporäre Zerreißfestigkeit (R) in kg/mm ²
	Atom-%	Gew.-%	Bei 650° angelassen	Bei 950° bzw. 1050° angelassen	
1	0	0	32,3	—	18,04
2	5,89	10,17	39,3	34,2	19,05
3	9,10	15,34	46,0	32,5	21,09
4	12,76	20,93	52,9	32,8	—
5	15,88	25,47	55,1	32,7	18,47
6	19,55	30,55	62,0	35,1	34,22
7	23,38	35,58	58,8	27,8	—
8	27,04	40,14	77,7	37,0	42,58
9	31,43	45,34	89,7	44,4	—
10	37,74	52,31	99,0	56,4	52,16
11	41,07	55,78	116,3	67,1	—
12	46,01	60,66	148,1	114,5	74,06
13	57,32	70,85	174,0	148,1	86,02
14	71,06	81,63	225,9	173,1	88,35
15	77,52	86,19	223,0	159,6	—
16	86,74	92,21	118,4	109,1	40,80
17	100	100	42,8	42,8	28,56

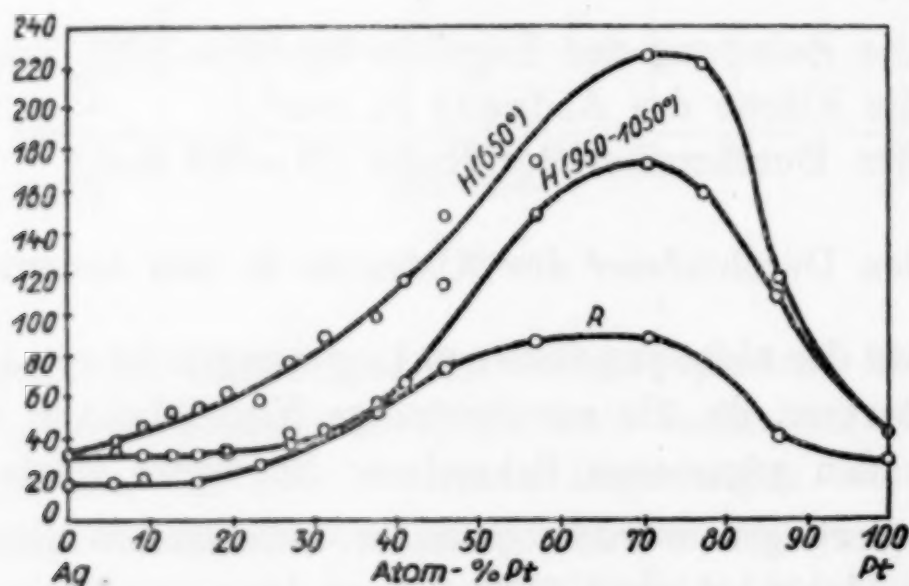


Fig. 2.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, erreicht die Härte ihr Maximum bei etwa 70 Atom-% Platin, wobei die Kurve von der Seite des reinen Platins viel steiler zum Maximum ansteigt, als von der Seite des reinen Silbers. Die Härte der silberreichen, bei 950° angelassenen Legierungen wächst mit zunehmendem Pt-Gehalt so langsam, daß die Kurve innerhalb der Meßgenauigkeit als parallel zur Abszissenachse angesehen werden kann.

Zahlenangaben über die Härte der Pt-Ag-Legierungen fehlen bis jetzt in der Literatur. THOMPSON und MILLER geben nur an, daß die Härte mit wachsendem Pt-Gehalt zunimmt und bei 57% Pt — der Pt-reichsten unter den von ihnen untersuchten Legierungen — den größten Wert besitzt; weiter nach der Seite des reinen Platins wurde die Untersuchung nicht fortgesetzt.

DOERINCKEL bemerkt, daß die Legierungen mit 10, 20 und 30 Gew.-% Platin in ihrer Härte kaum verschieden seien; dieses stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Er sagt: „sie sind kaum härter, als die reinen Komponenten; von 40% Pt an wächst die Härte langsam; bei 70% ist sie um ein Geringes größer, als diejenige des Kalkspats“.

Die temporäre Zerreißfestigkeit wurde an den zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendeten Drähten gemessen (über die Darstellung der Drähte s. weiter unten). Zur Messung diente ein Apparat zur Prüfung von dünnen Drähten, mit einer zerreißenden Kraft von nicht über 50 kg (von LOUIS SCHOPPER in Leipzig). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Figur 2 schon angeführt. Die Kurve hat dieselbe Gestalt, wie diejenige für die Härte; in den Legierungen mit 27 bis 40 Atom-% (40—55 Gew.-%) Platin stimmt die Zerreißfestigkeit fast genau mit der Härte überein; im übrigen Gebiet ist sie kleiner als diese.

2. Kleingefüge.

Nach dem Schleifen und Ätzen mit verdünntem Königswasser wurden die Legierungen unter dem Mikroskop untersucht (Vergrößerung 77). Die gegossenen Legierungen mit einem Pt-Gehalt bis 23,38 Atom-% (35,58 Gew.-%) enthalten feste Lösungen; die Konzentration der einzelnen Schichten ist nicht vollständig ausgeglichen. Bei weiterer Erhöhung des Pt-Gehalts erscheinen in gegossenen Proben weiße Einschlüsse, deren Menge dauernd steigt; bei 77,52 Atom-% (86,19 Gew.-%) Pt nehmen diese Einschlüsse fast das gesamte Gesichtsfeld ein. Gegossene Legierungen, die noch mehr Platin enthalten, bilden wieder feste Lösungen mit einer unausgeglichenen Konzentration der verschiedenen Schichten.

Nach dem Anlassen bei einer Temperatur von etwa 650°, die drei Tage dauerte, wurden die Legierungen wieder geschliffen und mikroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Legierungen mit einem Pt-Gehalt bis 23,38 Atom-% (35,58 Gew.-%) durch eine solche Behandlung homogener wurden, indem der Konzentrationsausgleich der einzelnen Schichten begonnen hatte. Die übrigen Legierungen

hatten sich nur wenig verändert; nur die hellen Einschlüsse in den Schliffen mit 27—40 Atom-% (40—56 Gew.-%) Pt hatten eine rundlichere Form angenommen.

Nach einem zweiten Anlassen bei 950° (Legierungen bis 27,04 Atom-% oder 40,14 Gew.-% Pt) bzw. bei 1050° (Pt-reichere Legierungen), das zwei Tage fortgesetzt wurde, zeigten sich bedeutendere Veränderungen der Mikrostruktur. Die Schliffe, die bis 23,38 Atom-% (35,58 Gew.-%) Platin enthielten, zeigten nach einer solchen Behandlung eine vollständig ausgeglichene feste Lösung von Pt in Ag (α -Lösung). In der Legierung mit 27,04 Atom-% (40,14 Gew.-%) Pt erscheinen schon helle Einschlüsse der festen Lösung von Ag in Pt (β -Lösung). Mit zunehmendem Pt-Gehalt wächst die Menge dieser Einschlüsse, so daß bei 77,52 Atom-% (86,19 Gew.-%) Pt nur sehr geringe Mengen der α -Lösung übrig bleiben; den größten Teil des Schliffs nimmt jetzt die β -Lösung ein. Die noch Pt-reicheren Legierungen sind ganz homogen und bestehen nur aus der β -Phase.

Auf der Photographie Nr. 1 (Tafel 3), die einen nicht-angelassenen und ein wenig übergeätzten Schliff einer Legierung mit 46,01 Atom-% (60,66 Gew.-%) Pt darstellt, sieht man helle Einschlüsse der festen β -Lösung (Silber in Platin), auf dem dunkleren Untergrund der α -Lösung (Platin in Silber). Auf dem Bild Nr. 2 (Tafel 3), das eine Probe mit 71,06 Atom-% (81,63 Gew.-%) Platin darstellt, nimmt die β -Lösung den größten Raum ein; die Zwischenräume sind durch kleine Mengen der α -Lösung ausgefüllt. Das Bild Nr. 3 (Tafel 3) bezieht sich auf eine Legierung mit 23,38 Atom-% (35,58 Gew.-%) Platin, die bei 950° angelassen wurde und ausschließlich aus der α -Lösung besteht. In dem auf Bild Nr. 4 (Tafel 3) dargestellten Präparat mit 27,04 Atom-% Platin erscheinen auf dem dunklen Hintergrund der α -Lösung (Pt in Ag) kleine Einschlüsse der β -Lösung. Auf Bild Nr. 5 (Tafel 3) sieht man die Vergrößerung der Anzahl dieser Einschlüsse bei einer Legierung mit 46,01 Atom-% Pt. Bild Nr. 6 (Tafel 3) zeigt eine Legierung mit 86,74 Atom-% Platin, die bei 1050° angelassen wurde, und eine homogene β -Lösung darstellt.

3. Elektrische Leitfähigkeit.

Dieselben Legierungen, die auf Härte und Mikrostruktur untersucht wurden, dienten auch zur Herstellung von Drähten zu Leitfähigkeitsmessungen. Die Herstellung von Drähten mit einem Pt-Gehalt bis 15 Atom-% (etwa 25 Gew.-%) ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus den Legierungen wurden Stücke von quadra-

tischem Querschnitt ausgesägt, diese mit der Hand ausgewalzt, und dann zu Drähten gezogen — zuerst durch eine Stahlplatte, dann durch Diamanten, bis der Durchmesser 0,75—1 mm erreichte. Auf diese Weise Drähte mit 19—60 Atom-% (30—70 Gew.-%) Pt darzustellen, erwies sich als unmöglich. Die ausgesägten Stücke sprangen sofort unter den Walzen. Die Risse müssen wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß es sehr schwer ist, Stücke von einer vollkommen regelmäßigen Form auszusägen; daher müssen beim Walzen unregelmäßige Spannungen in den verschiedenen Teilen des Stückes auftreten. Um Drähte aus solchen Legierungen darzustellen, wurde

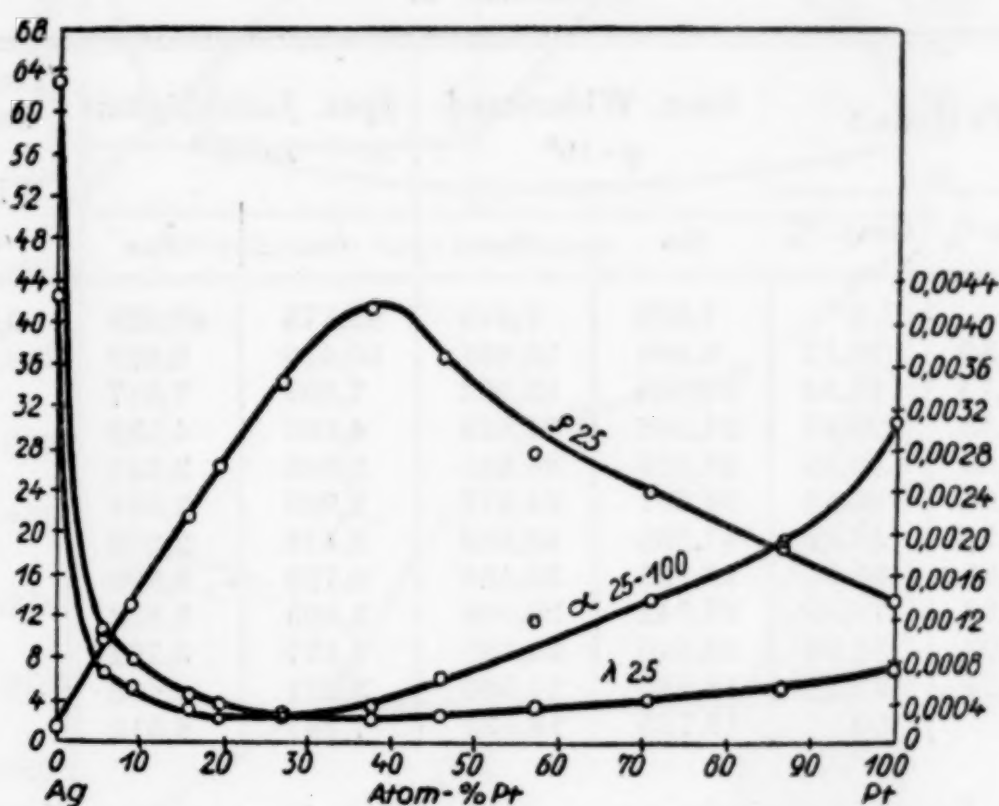


Fig. 3.

nach N. J. STEPANOW¹⁾ die Schmelze in Röhren eingesaugt. Die so erhaltenen Zylinder (infolge der hohen Schmelztemperatur und der raschen Abkühlung der Schmelze im Porzellanrohr waren sie meistens kurz) konnten verhältnismäßig glatt ausgewalzt werden; sie wurden daraufhin auf die übliche Weise gezogen. Drähte mit über 60 Atom-% (70 Gew.-%) Pt konnten wieder leicht durch Auswalzen der ausgesägten Stücke hergestellt werden. Um die während des Walzens und des Ziehens entstandenen Strukturveränderungen zu beseitigen, wurden die Drähte 24 Stunden lang bei etwa 650° ausgeglüht.

¹⁾ N. J. STEPANOW, „Leitfähigkeit metallischer Legierungen“, St. Petersburg 1911; vgl. *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 209.

Die Messung der Länge, des Durchmessers und des elektrischen Widerstands erfolgte in der schon früher beschriebenen Weise.¹⁾ Die Messungen wurden bei 25 und 100° ausgeführt.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 und Figur 3 zusammengestellt. Der spezifische Widerstand ist in Mikrohm pro Kubikzentimeter ausgedrückt; der Temperaturkoeffizient nach der Formel

$$\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100\varrho_{25} - 25\varrho_{100}}$$

berechnet.

Tabelle 2.

Legierung Nr.	Pt-Gehalt		Spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		Spez. Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-4}$		Temperatur- koeffizient des Widerstands α_{25-100}
	Atom-%	Gew.-%	ϱ_{25}	ϱ_{100}	λ_{25}	λ_{100}	
1	0	0	1,588	2,048	62,973	48,828	0,004278
2	5,89	10,17	9,601	10,061	10,415	9,939	649
3	9,10	15,34	12,805	13,303	7,809	7,517	525
5	15,88	25,47	21,306	21,823	4,693	4,582	326
6	19,55	30,55	26,258	26,691	3,808	3,746	221
8	27,04	40,14	34,207	34,917	2,923	2,864	279
10	37,74	52,31	41,355	42,389	2,418	2,359	336
12	46,01	60,66	36,732	38,484	2,722	2,598	646
13	57,32	70,85	27,742	30,098	3,605	3,322	1165
14	71,06	81,63	23,940	26,335	4,177	3,797	1380
16	86,74	92,21	18,830	21,360	5,311	4,682	1876
17	100	100	13,715	16,632	7,291	6,012	3052

Die Leitfähigkeitskurven sowie der Gang des Temperaturkoeffizienten α geben ebensowenig Anlaß zur Annahme irgendeiner chemischen Verbindung, wie die oben behandelten Daten über die Härte.

Figur 4 enthält die graphische Darstellung der Härte H , des elektrischen Widerstands ϱ und der Leitfähigkeit λ als Funktionen der Zusammensetzung; auch die Schmelzkurve von DOERINCKEL, nach den Daten der vorliegenden Arbeit vervollständigt, ist im Diagramm enthalten.

Wenn man die Kurven der Härte und der Leitfähigkeit betrachtet, und das Kleingefüge der entsprechenden Legierungen heran-

¹⁾ N. KURNAKOW, N. PUSCHIN und M. SENKOWSKY, Nachrichten des St. Petersburger Polytechn. Inst. (russ.) 13 (1910); N. KURNAKOW, S. ŽEMTSCHUŽNY und M. SASSEDATELEW, l. c. 22 (1914), 485; *Inst. of Metals* 15 (1916).

zieht, so muß man zu der Folgerung kommen, daß das binäre System Pt-Ag zum Haupttypus III der Zweistoffsysteme gehört¹⁾

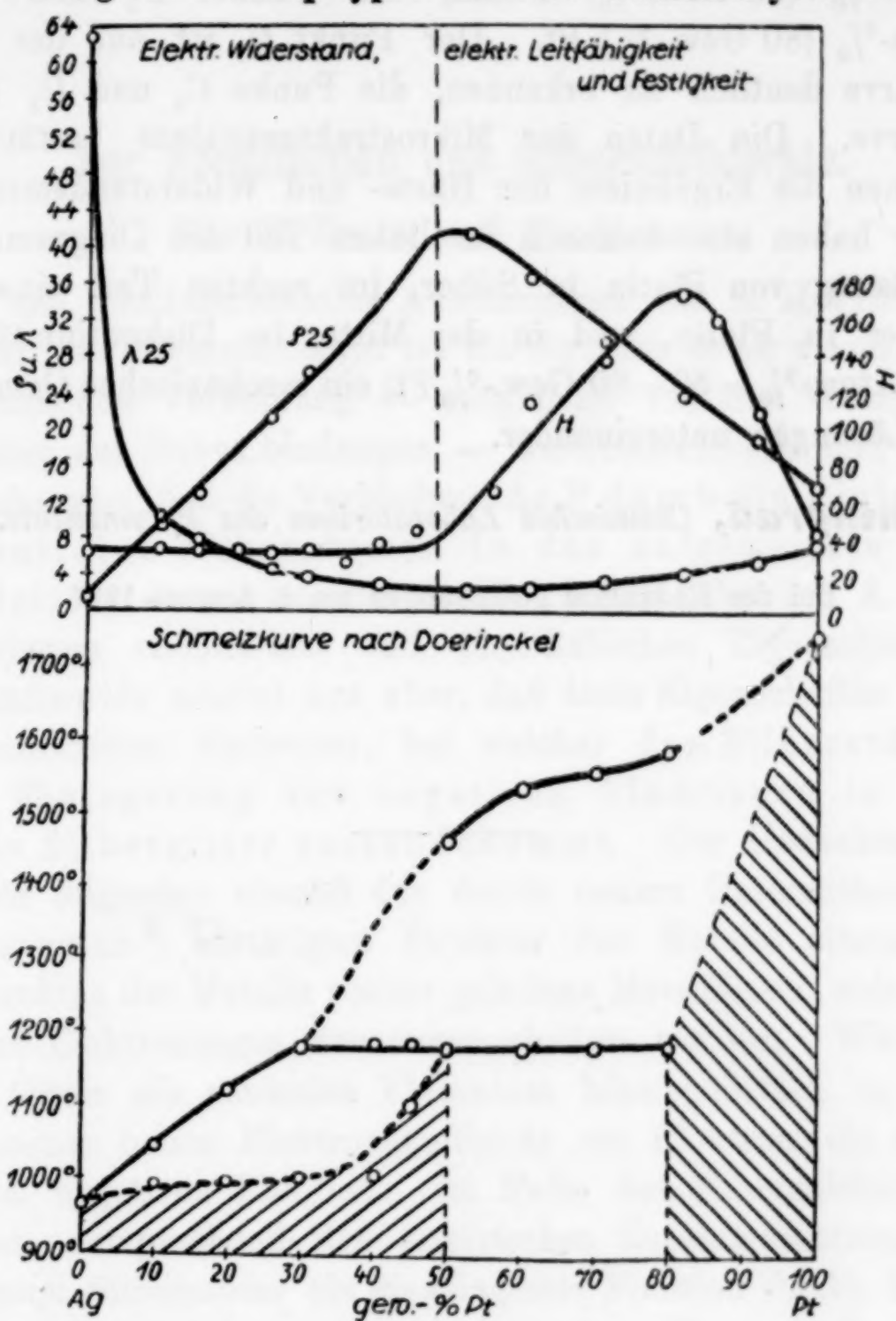


Fig. 4.

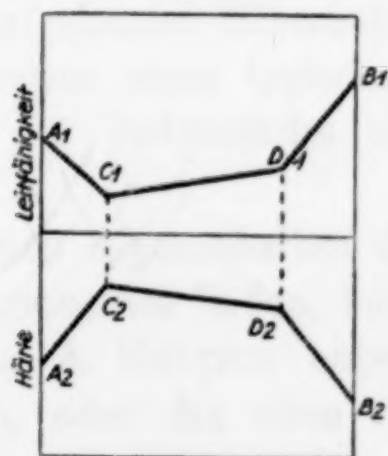


Fig. 5.

¹⁾ N. KURNAKOW und S. ŽEMTSCHUŽNY, Nachrichten des St. Petersburger Polytechnischen Instituts (russ.) 9 (1908), 415.

(Fig. 5). Die Punkte C_1 und C_2 liegen in diesem Fall bei etwa 36 Atom-% (50 Gew.-%) Platin, die Punkte D_1 und D_2 bei 70 Atom-% (80 Gew.-%) Pt. Der Punkt C_1 ist auf der Widerstandskurve deutlich zu erkennen, die Punkte C_2 und D_2 auf der Härtekurve. Die Daten der Mikrostrukturanalyse bestätigen im allgemeinen die Ergebnisse der Härte- und Widerstandsmessung.

Wir haben also demnach im linken Teil des Diagramms eine feste Lösung von Platin in Silber, im rechten Teil eine solche von Silber in Platin, und in der Mitte, im Diskontinuitätsgebiet (36—70 Atom-% = 50—80 Gew.-% Pt) ein mechanisches Gemisch der beiden Lösungen untereinander.

Leningrad, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1927.

Zur Konstitution des Silbersubfluorids.

Von E. BRODY und TH. MILLNER.

In den hochinteressanten Ausführungen von A. HETTICH¹⁾ über die Natur von Silbersubfluorid ist die Struktur dieser valenzchemisch ungewöhnlichen Verbindung — ausgehend von der WÖHLER'schen Auffassung der Subverbindungen — weiterentwickelt, und es wird darin behauptet, daß die Verbindung Ag_2F durch die Einlagerung von neutralen Silberatomen in das aufgeweitete Silberfluoridgitter entstehe. Bei der Betrachtung der von A. HETTICH beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Silbersubfluorids scheint uns aber, daß diese Eigenschaften eher auf eine Konstitution hindeuten, bei welcher das Silbersubfluorid durch Einlagerung von negativen Fluorionen in ein gedehntes Silbergitter zustandekommt. Der Gedankengang ist dabei der folgende: Gemäß der durch neuere Untersuchungen von A. SOMMERFELD²⁾ bestätigten Struktur der Metalle sitzen in den Gitterpunkten der Metalle positiv geladene Metallionen, welche durch eine Art Elektronengas zusammengehalten werden. Wird in ein solches Gitter ein neutrales Fluoratom hineingebettet, so fängt es gemäß seiner hohen Elektronenaffinität ein Elektron ein und wird zu einem negativen Fluorion. Im Falle des Silbersubfluorids, wo man sich, entsprechend der empirischen Zusammensetzung Ag_2F , auf je zwei Silberatome ein eingelagertes Fluorion denkt, bleibt die Hälfte der Metallelektronen unbeansprucht. Dieser Auffassung entsprechend muß ein so aufgebautes Silbersubfluorid in bezug auf seine physikalischen Eigenschaften einen typischen Metallcharakter haben, insbesondere muß es ein bedeutendes elektrisches Leitvermögen zeigen.

Da die beschriebenen Eigenschaften des Silbersubfluorids diese Auffassung als richtig erscheinen ließen, haben wir zur Entscheidung der Frage, ob die von A. HETTICH entwickelte Struktur (Silber-einlagerungsverbindung), oder die oben vorgeschlagene Auffassung

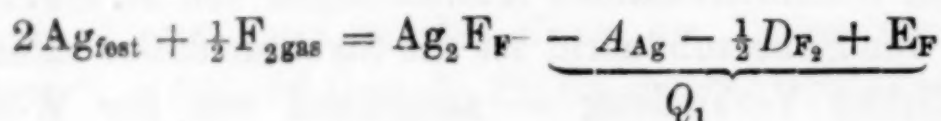
¹⁾ A. HETTICH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 167 (1927), 67.

²⁾ A. SOMMERFELD, *Naturwissensch.* 15 (1927), 825.

(Fluoreinlagerungsverbindung) möglich (stabil) ist, die energetischen Verhältnisse untersucht.

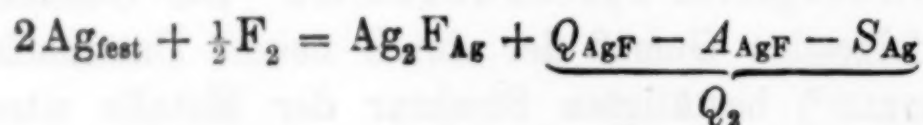
Wir denken uns erstens die Fluoreinlagerungsverbindung, zweitens die Silbereinlagerungsverbindung von metallischem Silber und Fluor gas ausgehend entstanden und berechnen die bei diesen beiden Vorgängen freiwerdenden Energiebeträge.

1. Bei der Bildung eines Mols der Fluoreinlagerungsverbindung nach der Gleichung:



wird erstens das Silbergitter aufgeweitet und dabei die Aufweitungsarbeit (A_{Ag}) verbraucht, dann ein halbes Mol Fluorgas in Atome gespalten, demzufolge die halbe Dissoziationsarbeit des Fluors (D_{F_2}) verbraucht, endlich werden von den Fluoratomen negative Fluoronen gebildet und dabei die Elektronenaffinität des Fluoratoms (E_{F}) gewonnen.

2. Bei der Bildung eines Mols der Silbereinlagerungsverbindung nach dem Reaktionsschema:



wird erstens normales Silberfluorid gebildet, dabei wird die Reaktionswärme ($Q_{\text{Ag fest} + \frac{1}{2}\text{F}_2 \rightarrow \text{AgF}} = Q_{\text{AgF}}$) frei, dann wird das Silberfluoridgitter gedehnt, dazu wird die Aufweitungsenergie (A_{AgF}) gebraucht, endlich muß die einzulagernde Silbermenge in einzelne neutrale Silberatome zerlegt werden, dazu ist eben die Sublimationswärme des Silbers (S_{Ag}) nötig.

Wie man sieht, sind zur numerischen Auswertung der zwei gesuchten Reaktionswärmen Q_1 und Q_2 außer den Aufweitungsenergien nur bekannte Reaktionswärmen nötig.

Die in Betracht kommenden Aufweitungsenergien wurden analog, wie bei BILTZ und GRIMM¹⁾, folgendermaßen abgeschätzt.

A. Aufweitungsenergie des Silbergitters. Die lineare Aufweitung des Silbergitters berechneten wir aus den bekannten spezifischen Gewichten des Silbermetalles (10,50) und des Silbersubfluorids (8,57) unter der Annahme, daß die Form des Gitters während der Aufweitung geometrisch ähnlich bleibt.

¹⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 145 (1925), 63.

Da das Molgewicht des Ag_2F 235 beträgt, entfällt vom Gesamtvolumen des Silbersubfluoridmols auf jedes Silberatom

$$\frac{235}{8,57 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3.$$

Aus dem Gesamtvolumen eines Mols metallischen Silbers entfällt auf jedes Silberatom

$$\frac{108}{10,5 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3,$$

da das Atomgewicht des Silbers rund 108 ist. Demgemäß beträgt das Verhältnis

$$\frac{\text{Volum pro Ag-Atom im Silbersubfluorid}}{\text{Volum pro Ag-Atom im Silber}} = \frac{235 \cdot 10,5}{8,57 \cdot 108,2} = 1,362.$$

Nimmt man das Silbersubfluoridgitter dem Silbergitter geometrisch ähnlich an, dann ergibt sich das Verhältnis der linearen Abmessungen (r_0) zu

$$\frac{r_{0\text{Ag}_2\text{F}}}{r_{0\text{Ag}}} = \sqrt[3]{1,362} = 1,109.$$

Zur Ermittlung der zu einer Aufweitung vom Betrage 1,109 gehörigen Aufweitungsenergie ist noch die Kenntnis der Gitterenergie des Silbers (U_{Ag}) nötig. Diese ist gleich der Summe der Sublimationsenergie (S_{Ag}) des Silbers und der Ionisierungsenergie (J_{Ag}) des Silberatoms, also:

$$\begin{array}{r} J_{\text{Ag}} = 174 \text{ kcal}^1) \\ S_{\text{Ag}} = 60 \text{ „}^2) \\ \hline 234 \text{ kcal} = U_{\text{Ag}}. \end{array}$$

Die Gitterenergie eines Metalles (pro g-Atom) stellt nämlich die Energiegröße dar, welche aufzuwenden ist, um ein positives Metallion und ein Elektron vom Metallgitter und voneinander unendlich weit zu entfernen. Man kann sich diese Arbeit in zwei Beträge geteilt vorstellen: erstens ist das Silber zu verdampfen und dabei die Verdampfungswärme zu leisten; dann sind von den Silberatomen die Valenzelektronen zu entfernen und dabei die Ionisierungsarbeit (pro g-Atom) aufzuwenden.

¹⁾ H. G. GRIMM, Handb. d. Phys. XXIV, 470.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, ROTH-SCHEEL, Phys.-Chem. Tab. II. 1584.

Mit der so berechneten Gitterenergie $U_{Ag} = 234$ kcal und der ermittelten Aufweitung 1,109 läßt sich die Aufweitungsenergie zu:

$$A_{Ag} = 234 \left(1 - \frac{1}{1,109} \right) \text{ kcal}$$

$$\underline{A_{Ag} = 22,9 \text{ kcal}}$$

bestimmen. Bei dieser Berechnung betrachteten wir die ganze Aufweitungsenergie als eine reine elektrostatische Arbeit. Der durch diese Annahme verursachte Fehler ist nach den genaueren Berechnungen von W. BILTZ und H. G. GRIMM¹⁾ wohl zu vernachlässigen.

B. Aufweitungsenergie des Silberfluoridgitters. Die lineare Aufweitung des Silberfluoridgitters kann man ganz analog, wie beim Silbergitter, berechnen. Aus den spezifischen Gewichten des Silberfluorids (5,852) und des Silbersubfluorids (8,57) und aus den Molgewichten beider ergibt sich für die kubische Aufweitung:

$$\frac{\text{Elementarvolumen von Ag}_2\text{F}}{\text{Elementarvolumen von AgF}} = \frac{235 \cdot 5,852}{8,57 \cdot 127} = 1,264.$$

Demzufolge ist die lineare Aufweitung

$$\frac{r_{0Ag_2F}}{r_{0AgF}} = \sqrt[3]{1,264} = 1,081.$$

Die Gitterenergie des im NaCl-Gitter kristallisierenden Silberfluorids²⁾ berechneten wir mit der für Steinsalzgitter geltenden Formel von M. BORN:

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{\rho}{\mu^+ + \mu^-}} \text{ kcal},$$

wo ρ das spezifische Gewicht, und $\mu^+ + \mu^-$ das Molgewicht bedeuten. Diese Formel ergibt für die Gitterenergie des Silberfluorids

$$U_{AgF} = 545 \sqrt[3]{\frac{5,852}{127}} \text{ kcal}$$

$$U_{AgF} = 195 \text{ kcal}.$$

Davon berechneten wir die Aufweitungsenergie A_{AgF} mit Hilfe der bestimmten linearen Aufweitung analog, wie beim Silber, und bekamen:

$$A_{AgF} = 195 \left(1 - \frac{1}{1,081} \right) \text{ kcal},$$

$$A_{AgF} = 14,6 \text{ kcal}.$$

¹⁾ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, l. c.

²⁾ H. G. GRIMM, Handbuch d. Phys. XXIV, 526—527.

Mit diesen Aufweitungsenergiiewerten kann man die gesuchten Reaktionswärmen Q_1 und Q_2 zahlenmäßig ermitteln. Da die Dissoziationswärme des Fluors¹⁾

$$D_{F_2} = 64 \text{ kcal},$$

die Elektronenaffinität des Fluoratoms²⁾

$$E_F = 82 \text{ kcal}$$

betragen, da weiter die Bildungswärme des Silberfluorids³⁾ (aus metallischem Silber und Fluorgas) zu

$$Q_{AgF} = 50,1 \text{ kcal}$$

bestimmt wurde, endlich die Sublimationswärme des Silbers⁴⁾

$$S_{Ag} = 60 \text{ kcal}$$

ist, bekommt man für die Bildungswärme Q_1 der Fluoreinlagerungsverbindung:

$$\begin{aligned} Q_1 &= -A_{Ag} - \frac{1}{2}D_{F_2} + E_F \\ &= -22,9 - 32,0 + 82 \\ \underline{Q_1} &= +27,1 \text{ kcal} \end{aligned}$$

und für die Bildungswärme Q_2 der Silbereinlagerungsverbindung

$$\begin{aligned} Q_2 &= +Q_{AgF} - A_{AgF} - S_{Ag} \\ &= +50,1 - 14,6 - 60,0 \\ \underline{Q_2} &= -24,5 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Bei diesen Berechnungen sind zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen. Erstens haben wir bei der Berechnung der Aufweitungsarbeiten für Silber und Silbersubfluorid einerseits, und für Silberfluorid und Silbersubfluorid andererseits geometrisch ähnliche Gitter angenommen. Der dadurch verursachte Fehler ist wahrscheinlich gering, in beiden Fällen nicht sehr verschieden und kann auf alle Fälle bei den ermittelten Wärmetönungen Q_1 und Q_2 nur in demselben Sinn in Betracht kommen; es würden sich also durch die Berücksichtigung dieses Fehlers die zwei Wärmetönungen einander nicht wesentlich nähern. Die zweite — und zwar wesentlichere Vernachlässigung besteht darin, daß wir weder die Deformationsarbeit des Fluorions, noch die des Silberatoms berücksichtigt haben.

¹⁾ HENGLEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 158.

²⁾ HENGLEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 159.

³⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 326.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, ROTH-SCHEEL, Phys.-Chem. Tab. II. 1584.

Die Molrefraktion des Silbers ($= 19$)¹⁾ ist zwar bedeutend größer als die des Fluorions ($= 2,5$)²⁾, trotzdem darf man aber auf keine in bezug auf die gesamte Gitterenergie große Deformationsarbeit schließen, da, wie F. HUND³⁾ gezeigt hat, im Falle des typischen CdJ_2 -Schichtengitters, wo nicht nur der Gittertyp, sondern auch die große Deformierbarkeit (Molrefraktion $= 19$)⁴⁾ der Jodionen eine große Deformationsenergie erwarten läßt, die Deformationsenergie höchstens 10% der Gitterenergie ausmacht.

Aus diesen Erörterungen kann man entnehmen, daß die abgeschätzten Reaktionswärmen Q_1 und Q_2 , nach welchen die Fluoreinlagerungsverbindung beträchtlich geringeren Wärmeinhalt hat als die Silbereinlagerungsverbindung, die Stabilitätsverhältnisse beider Strukturen richtig wiedergeben. Man darf also aus diesen Daten den Schluß ziehen, daß Silbersubfluorid, Ag_2F , sehr wahrscheinlich eine Fluoreinlagerungsverbindung ist.

Für die Richtigkeit dieser Folgerung sprechen auch — wie schon eingangs erwähnt — die von A. HETTICH beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Silbersubfluorids. Metallisches Aussehen, beträchtliche elektrische Leitfähigkeit, welche bei einer Silbereinlagerungsverbindung kaum zu erwarten sind, sind unmittelbare Folge der Fluoreinlagerungsstruktur, welche die Anwesenheit von freien Metallelektronen im Silbersubfluorid erfordert. Auch scheint diese Auffassung der Silbersubfluoridstruktur mit der, von A. HETTICH als wahrscheinlich dargestellten, leichten Fluorabgabe des Subfluorids in Einklang zu stehen.

Nimmt man nämlich als Dissoziationswärme des Ag_2F die oben berechnete Bildungswärme der Fluoreinlagerungsverbindung $Q_1 = 27,1$ kcal an, so berechnet sich die Dissoziationstemperatur T_D (Dissoziationsdruck = 760 mm) derselben mit der WARTENBERG'schen Formel: ⁵⁾

$$Q_1 = 7,4 \cdot T_D \cdot \log T_D$$

zu

$$T_D \dots \text{etwa } 1200^\circ \text{ abs.}$$

¹⁾ K. F. HERZFELD, *Phys. Rev.* **29** (1927), 701.

²⁾ K. FAJANS u. G. JOOS, *Z. Phys.* **23** (1924), 1.

³⁾ F. HUND, *Z. Phys.* **34** (1925), 833.

⁴⁾ K. FAJANS u. G. JOOS, l. c.

⁵⁾ H. v. WARTENBERG, *Z. Elektrochem.* **20** (1914), 244.

Demzufolge bekommt man mit der bekannten thermodynamischen Formel:

$$\frac{d \log p}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q}{4,571},$$

wo p den Dissoziationsdruck, T die absolute Temperatur und Q die Dissoziationswärme (in cal) bedeuten, folgende erheblichen Fluor-tensionen:

bei 600° abs. etwa 0,1 mm

bei 800° abs. etwa 10 mm

Ujpest, Forschungslaboratorium Tungsram der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. Ujpest bei Budapest, den 19. November 1927.

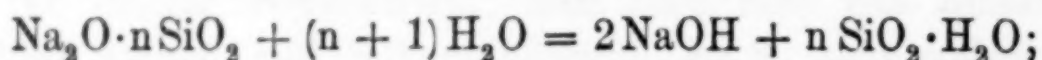
Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1927.

Über die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H⁺-Ionen.

Von O. K. BOTWINKIN und A. M. TANCHILEWITSCH.

Mit 2 Figuren im Text.

Wie allgemein angenommen wird¹⁾, verläuft die Einwirkung von Wasser auf Glas im wesentlichen gemäß der Gleichung:



an freier Luft wirkt dann auf das NaOH die CO₂ ein:



Letztere Reaktion verläuft bedeutend schneller als die erstere. Sehen wir von ihr ab, so haben wir es mit einer reinen Hydrolyse zu tun. Das gleiche gilt auch von der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Glas. Die Wechselwirkung zwischen Glas und verdünnten Alkalien nimmt höchstwahrscheinlich einen abweichenden Verlauf: die im Glase als Lösungsmittel dienende SiO₂ tritt mit dem Alkali zu dem entsprechenden Silicat zusammen. Da Glas mit Säuren und Alkalien verschieden reagiert, so ist zur allseitigen Charakteristik der chemischen Widerstandsfähigkeit eines Glases eine Untersuchung erforderlich, welche die Einwirkung sowohl von Wasser und Säuren, als auch von Alkali umfaßt. Da in allen diesen Fällen H- und OH-Ionen vorliegen, so liegt es an der Hand, einen Zusammenhang zwischen der Konzentration der letzteren und der chemischen Widerstandsfähigkeit des Glases zu ermitteln.

Wir untersuchten zu Anfang ein Flaschenglas (Fabrik Borshom, Kaukasus) von folgender Zusammensetzung:

SiO ₂ . . 63,24%	MnO . . 0,19%	Na ₂ O 8,84%
TiO ₂ . . 0,20%	CaO . . 8,78%	SO ₃ 0,12%
Al ₂ O ₃ . 10,95%	MgO . . 1,12%	Verlust beim Glühen 0,19%
Fe ₂ O ₂ . 3,14%	K ₂ O . . 3,69%	Summe 100,27%

(Keramisches Institut in Leningrad.)

¹⁾ F. FOERSTER, *Z. analyt. Chem.* **33** (1893), 322.

Wie ersichtlich, ist der Gehalt an Al_2O_3 ungewöhnlich hoch. Wir ließen in diesem Falle die Glasscherben 2 Siebe passieren, die 20 bzw. 30 Maschen auf den Quadratzoll enthielten, während im folgenden (vgl. weiter unten) gemäß der TURNER'schen¹⁾ Vorschrift — mit 20 bzw. 30 Maschen auf linearen Zoll gearbeitet wurde. Dementsprechend war unser Korn bedeutend größer als das von TURNER angewandte. Wir erinnern daran, daß bei grobem Korn keine Garantie für die Beständigkeit der Gesamtoberfläche des Glaskleins vorliegt; nimmt man andererseits das Korn so fein, wie G. KEPPELER²⁾ und W. MYLIUS³⁾ angaben, so setzen Adsorptionsprozesse ein, welche die vom Glase abgegebenen Mengen verkleinern. Außerdem wird durch die Gegenwart von Glasstaub die Glasoberfläche in unkontrollierbarem Maße vergrößert (TURNER). Deshalb wurde in den meisten Fällen — wie vorhin angegeben — die Fraktion genommen, welche streng zwischen den gekennzeichneten Sieben lag. Das „Fensterglas“ unserer Tabellen hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	72,69%	CaO	7,55%	Na_2O	18,34%
Al_2O_3 . . . }	0,45%	MgO	0,53%	K_2O	0,41%
Fe_2O_3 . . . }				Summe	99,97%

Das Glas wurde vorsichtig zerkleinert und mit größter Sorgfalt nacheinander durch 2 Siebe geschüttelt, die 20 bzw. 30 Maschen auf den Zoll (8 bzw. 12 auf den laufenden Zentimeter) enthielten; zur Untersuchung dient die Fraktion zwischen den beiden Sieben. Sie wurde durch Waschen mit absolutem Alkohol von Staub gereinigt und dann bei 105°C getrocknet. Je 10 g wurden in Körbchen aus Platinnetz bei Zimmertemperatur, unter ständigem Umrühren, im Laufe von 4 Stunden der Einwirkung verdünnter Lösung von KOH bzw. HCl unterworfen. Weiter wurde jede Probe sechsmal mit je 15 cm^3 Wasser gewaschen, wiederholt mit absolutem Alkohol abgespült und schließlich bei 100°C getrocknet. Bei der Wahl der Korngröße und der Vorbereitung des Glases folgten wir der Vorschrift TURNER's. Das Waschen mit Wasser vor der Bepülung mit Alkohol wurde angewandt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß Glas erhebliche Mengen KOH adsorbiert, die nur durch Wasser entfernt werden können. Die Alkali- bzw. Säure-

¹⁾ TURNER, *Journ. of the Soc. of Glasstechnol.* IX, 39 (1926).

²⁾ G. KEPPELER, *Glastechn. Berichte* 3 (1927); G. KEPPELER u. H. IPPACH, *Sprechsaal* 60 (1927), 239.

³⁾ W. MYLIUS, *Sprechsaal* 59 (1926), 327.

lösungen hatten die Konzentration $\sim 0,01$ -n.; 0,02-, 0,10-, 0,50-, 1,0-, 2,0-, 5,0- und 10,0-n.; für jede dieser Lösungen wurde das P_H (im Apparate von F. KÖHLER) bestimmt, wobei der Wasserstoff durch Lösungen von $KMnO_4$, $HgCl_2$ und $NaOH$ gereinigt wurde. Zur Bestimmung diente eine U-förmige Elektrode. Es ergaben sich folgende Werte.

Versuche an 2 Glassorten.

Tabelle 1.

Konzentration	P_H	Gewichtsverlust in mg auf je 10 g Glas		Bemerkung
		Flaschenglas	Fensterglas	
etwa 0,01-n.	+ 1,79	1,2	1,4	Reaktiv-verdünnte HCl-Lösungen. Das Waschen mit Wasser unterblieb.
" 0,02-n.	+ 1,57	1,0	1,3	
" 0,10-n.	+ 0,94	1,7	1,7	
" 0,50 n.	+ 0,36	—	1,8	
" 1,0-n.	+ 0,09	1,5	1,4	
" 2,0-n.	— 0,20	—	2,2	
" 5,0-n.	— 0,72	—	1,9	
" 10,0-n.	— 1,93	—	2,1	

Tabelle 2.

Konzentration	P_H	Gewichtsverlust in mg auf je 10 g Glas			Bemerkung
		Flaschenglas	Fensterglas		
		ohne Wasserwaschung	mit Wasserwaschung		
etwa 0,01-n.	+ 11,75	— 1,0	— 3,5	— 2,4	Reaktiv- verdünnte KOH- Lösungen.
„ 0,02-n.	12,04	— 0,8	— 3,2	— 3,3	
„ 0,10-n.	13,12	+ 2,2	— 0,3	— 4,4	
„ 0,50-n.	13,45	—	+ 0,9	— 5,1	
„ 1,0-n.	13,72	—	+ 5,3	— 4,7	
„ 2,0-n.	14,05	—	+ 2,4	— 4,6	
„ 5,0-n.	14,74	—	—	— 4,9	
„ 10,0-n.	15,24	—	—	—	

Die Kurven der Einwirkung von KOH und HCl zeigen folgende Figg. 1 u. 2 (im Falle KOH ist mit Alkohol und Wasser gewaschen worden).

Nach der Einwirkung auf das Glas wurde in den Lösungen das P_H wieder bestimmt. Dabei ergab sich keine bemerkbare Änderung; es muß also angenommen werden, daß die Änderung von P_H infolge der Reaktion innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, läßt sich KOH nur schwer durch absoluten Alkohol vom Glase entfernen, so daß ein nach-

folgendes Waschen mit Wasser erforderlich ist. Dieses Waschen wäre nach der Einwirkung von Na_2CO_3 -Lösung auf Glas erst recht erforderlich.

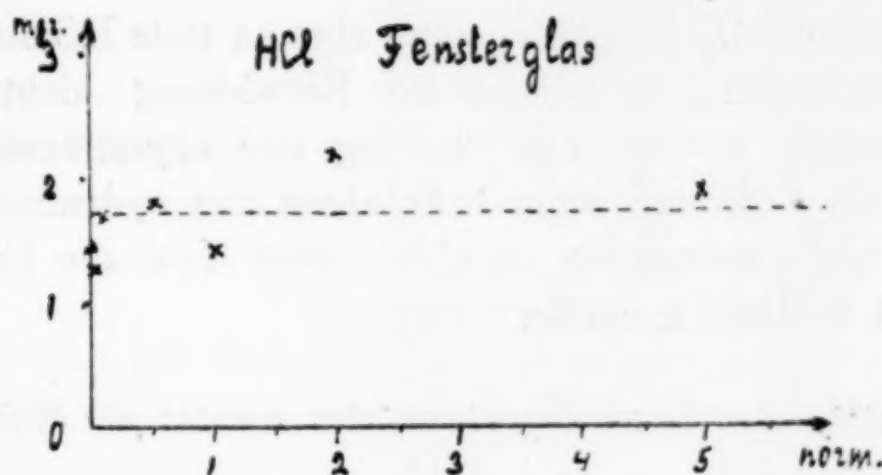


Fig. 1.

Der Gewichtsverlust des Glaspulvers während 4 Stunden in den Lösungen von Kalilauge ist größer als der in den salzsauren Lösungen, und die Abhängigkeit des Verlustes von der Konzentration des Alkalis und der Säure unterscheiden sich wesentlich. In den alkalischen Lösungen, den Lösungen von KOH, wächst mit Zunahme der Konzentration des OH-Ions der Verlust des Glaspulvers

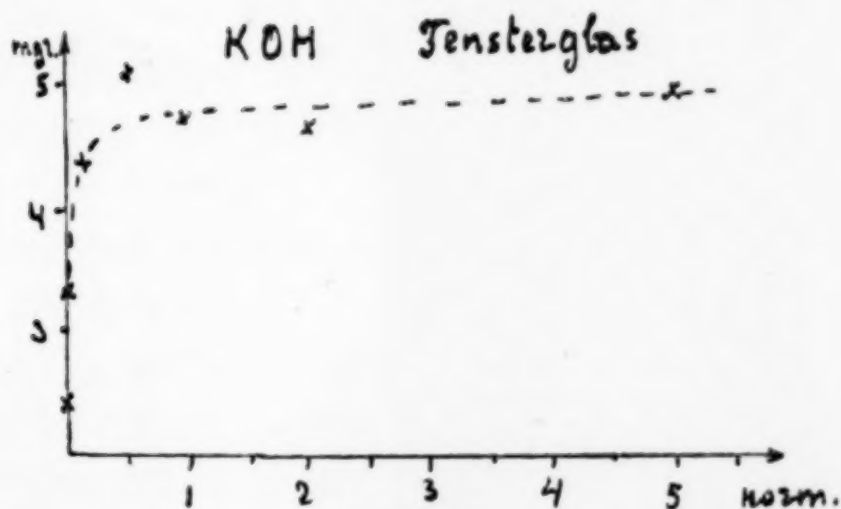


Fig. 2.

zuerst sehr schnell an und wird von etwa 0,25 Mol KOH pro Liter unabhängig von der Hydroxylkonzentration. In den Lösungen von HCl sind die Glasverluste von der Konzentration des Wasserstoffions fast unabhängig.

Die stärkere Einwirkung alkalischer Lösungen auf das Fensterglas wird verständlich, wenn man annimmt, daß diese Lösungen die SiO_2 -Moleküle des Glases viel schneller angreifen als saure Lösungen, welche sehr arm an Hydroxylionen sind. Auf die Salz-moleküle des Glases ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \dots$) können saure

und alkalische Lösungen mit derselben OH- und H-Ionenkonzentration mit derselben Geschwindigkeit hydrolysierend einwirken. Mit der OH-Ionenkonzentration wächst zuerst die Geschwindigkeit des Angriffs der SiO_2 -Moleküle, wenn aber zu viele HO-Ionen auf ein SiO_2 -Molekül treffen, so nimmt die Einwirkung nicht mehr zu. Diese Annahmen würden zur Deutung der experimenten Befunde geringer. Die Annahme einer Schutzhaut aus hydratischer Kieselsäure wäre nicht notwendig, da eine solche Haut die Diffusion der Säure kaum behindern dürfte.

Moskau, Staatliches Experimentelles Institut für Silicatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1927.

Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung.

VON JOSEF HOLLUTA.

Unter dem gleichen Titel hat TADEUSZ ORYNG¹⁾ kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, die hauptsächlich die Feststellung der stöchiometrischen Verhältnisse und das Studium des Mechanismus der Permanganatreduktion durch Arsenit in schwach schwefelsaurer Lösung zum Ziele hat und die Aufklärung der Reaktionsbeeinflussung durch wechselnde Versuchsbedingungen und Zusätze anstrebt. Da ich selbst mehrere Jahre hindurch den Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Permanganatreduktion, die zu den kompliziertesten Reaktionen gehört, eingehend studiert habe²⁾ und zu abweichenden Ergebnissen gelangt bin, sei es gestattet an dieser Stelle zu einigen Resultaten der TH. ORYNG'schen Arbeit kurz Stellung zu nehmen und eine Ansicht über den Mechanismus der Permanganatreduktion durch Arsenit in saurer Lösung zu entwickeln, die, wie ich glaube, in allen Belangen den tatsächlich herrschenden Verhältnissen gerecht zu werden vermag.

TH. ORYNG hat für den Verlauf der obigen Reaktion nachstehende Stufenfolge angenommen:

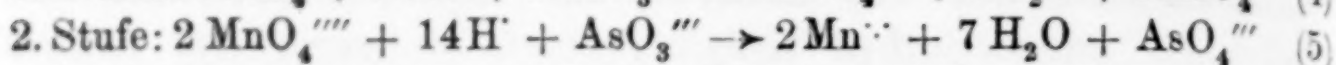
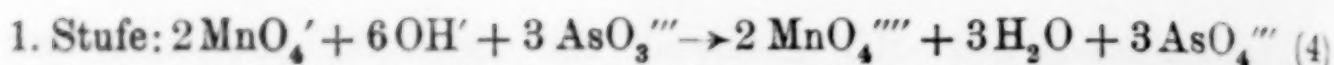
1. Stufe: $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}} + 3(\cdot)$ unmeßbar schnell (1)
2. Stufe: $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}} + 1(\cdot)$ schnell (2)
3. Stufe: $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} + 1(\cdot)$ meßbar langsam, (3)

Die Tatsache, daß Reaktion (1) auch in alkalischer Lösung vor sich geht, führt den Genannten zur Aufstellung folgender Gleichungen³⁾:

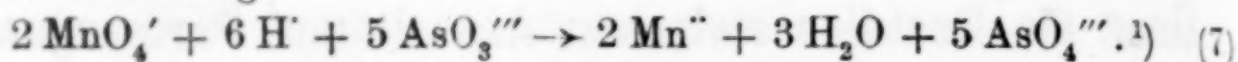
¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 195.

²⁾ Z. physik. Chem. 101 (1922), 34, 489; 102 (1922), 32, 276; 106 (1923), 276, 324; 107 (1923), 249, 333; 113 (1924), 464; 115 (1925), 137, 143. Siehe auch Monh. 41 (1920), 555; 44 (1923), 195.

³⁾ TH. ORYNG hat in seiner Arbeit (l. c. S. 198) die offenkundig unrichtigen Ionenformeln AsO_3' und AsO_4' angewendet, die hier durch die richtigen Beziehungen ersetzt sind. Unwahrscheinlich ist im übrigen auch eine so reichliche Teilnahme von OH' -Ionen an einer in merklich saurer Lösung verlaufenden Reaktion wie sie ORYNG in Gleichung (4) angenommen hat.



Als Bruttogleichung ergibt sich durch Zusammenfassung von (4) bis (6) die Beziehung



Die Reaktion verläuft im allgemeinen nicht genau den stöchiometrischen Verhältnissen der Gleichung (7) entsprechend, sondern kommt bei einem Punkt zum Stillstand, der stets mehr oder weniger unterhalb der Oxydationsstufe des dreiwertigen Mangans gelegen ist. Analytisch-chemisch ausgedrückt heißt dies, daß zur Oxydation einer bestimmten Menge Arsenit mehr Permanganatlösung verbraucht wird, als Gleichung (7) entspricht. Der Mehrverbrauch schwankt und hängt stark von äußeren Bedingungen, von der Titrationsdauer, der Acidität und von Zusätzen, wie Manganosalz, komplexbildenden Anionen u. a. m. ab.

Nach TH. ORYNG wirkt eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration hemmend auf den Verlauf der zweiten und beschleunigend auf den Verlauf der dritten Reaktionsstufe ein. Manganosalze beschleunigen die ganze Reaktion, Phosphationen hemmen dieselbe, doch vermindern beide Stoffe den Umfang der Permanganatreduktion, d. h. zur Oxydation der gleichen Menge Arsenit wird um so mehr Permanganat verbraucht, je größere Mengen eines der beiden Stoffe vorhanden sind.

Alle bisher durchgeführten kinetischen Untersuchungen der Permanganatreduktion, besonders die sehr umfangreichen Forschungen von A. SKRABAL²⁾ und mir³⁾, haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die intermediäre Bildung der vierwertigen Manganstufe in sauren Lösungen ein sekundärer Vorgang ist, also über die Manganstufe erfolgt. Aus Gründen der stets gemessenen niedrigen Reaktionsordnung der Permanganatreduktion muß angenommen werden, daß bei nicht zu hohen Aciditäten zunächst aus dem MnO_4' -Ion ein Ion von der Formel $\text{MnO}_3'(\text{MnO}_4'')$ gebildet wird, in welchem das Mangan fünfwertig auftritt. Dieses Manganimanganation⁴⁾ muß unter den gegebenen äußeren Bedingungen sofort in seine beiden äußeren

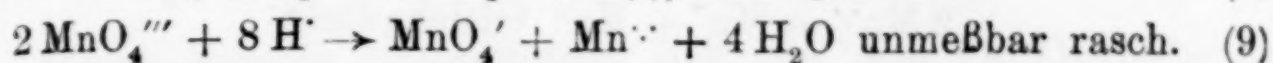
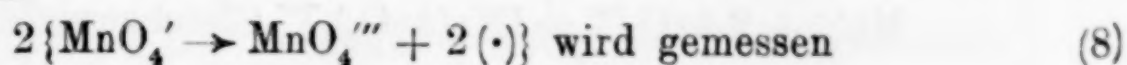
¹⁾ In saurer Lösung sind die Formeln AsO_3''' und AsO_4''' eigentlich nicht mehr am Platze. Ich habe sie hier und in der Folge trotzdem verwendet, da sie einen besseren Vergleich mit TH. ORYNG's Gleichungen ermöglichen.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 1, 60, mit PREISS *M.* **27** (1906), 503; „Die induzierten Reaktionen“, *Sammlung chem. u. chem.-techn. Vortr.* **13** 1906.

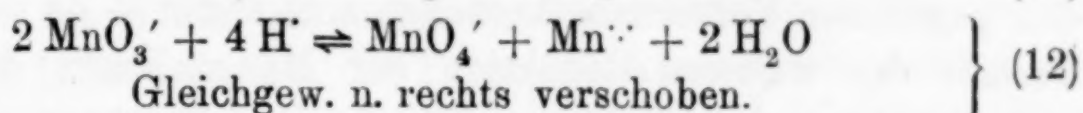
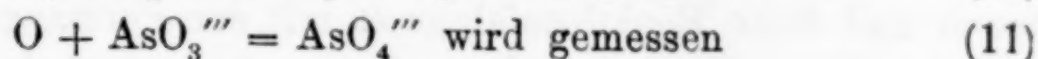
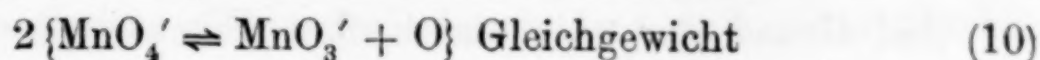
³⁾ J. HOLLUTA, l. c.

⁴⁾ J. HOLLUTA, l. c. **106** (1923), 324.

Oxydationsstufen, das Permanganation und das Manganiion, zerfallen, die beständiger sind. Formuliert man diesen Vorgang, ähnlich wie es TH. ORYNG getan hat nach B. BRAUNER¹⁾, so ergeben sich die Gleichungen

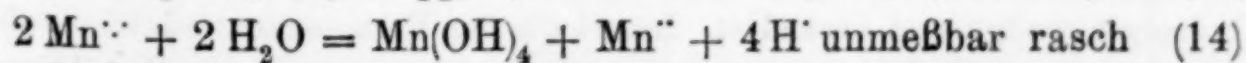
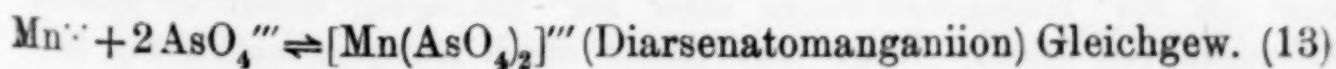


Man kann natürlich auch annehmen — wie ich es in meinen Untersuchungen über die Permanganatreduktion getan habe²⁾ —, daß das Permanganation Sauerstoff abspaltet, welcher dann nach der zweiten Ordnung mit dem Reduktionsmittel (z. B. AsO_3''') reagiert. Dieser Vorgang wäre folgendermaßen zu formulieren:



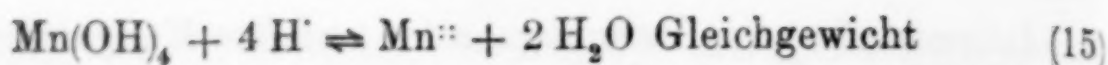
Für alkalische Lösung konnte ich nachweisen, daß die letzte Formulierung tatsächlich den herrschenden Verhältnissen am nächsten kommt. Sie erklärt die gemessene niedrige Reaktionsordnung, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration, die Folge der Stufenreaktionen und ihr Geschwindigkeitsverhältnis einwandfrei.

Es ist anzunehmen — Konzentrationswirkungen des Permanganates und des Arsenites sprechen dafür —, daß auch die Reduktion von Kaliumpermanganat durch Arsenit nach der zweiten Ordnung vor sich geht. Die Manganstufe entsteht somit auch hier als Endprodukt der ersten Reaktionsstufe, wenn man den unmeßbar raschen Verlauf der Reaktion (9) bzw. des Vorganges (12) berücksichtigt und nicht, wie TH. ORYNG angenommen hat, als Zwischenprodukt der Mangansuperoxyd- oder Manganitreduktion. Durch die verhältnismäßig geringe Acidität bei TH. ORYNG's Versuchen bedingt, müssen sodann auf Grund rein chemischer und energetischer Überlegungen sowie als Folge der ja bekannten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Manganiionen diese zunächst in die Reaktionen:

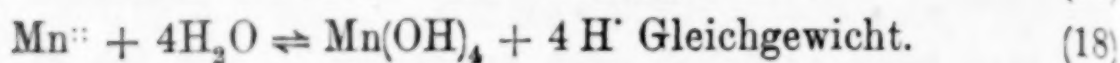
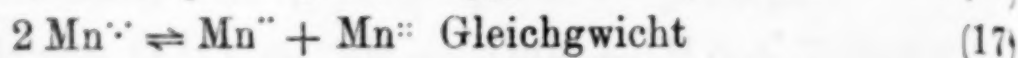
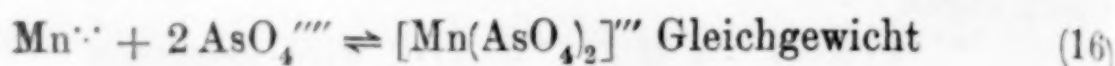


¹⁾ Z. anal. Chem. 55 (1916), 242.

²⁾ J. HOLLUTA, l. c. 102, 276 und spätere Arbeiten.



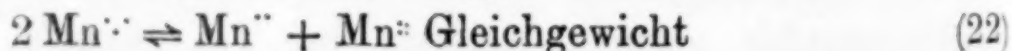
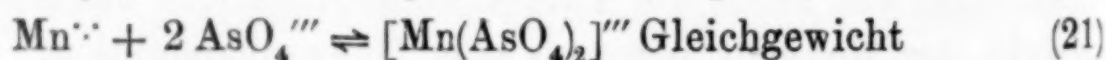
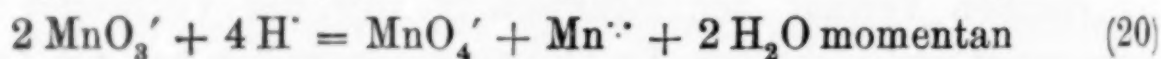
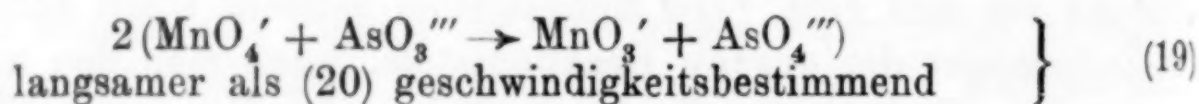
eingehen, denen die Mangansuperoxydionen (Mn^{3+}) ihre Bildung verdanken und die auch wie folgt formuliert werden können:



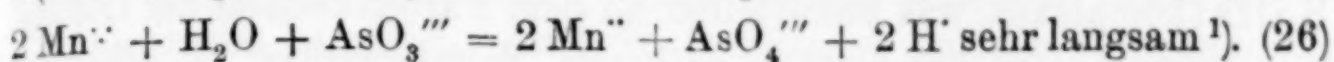
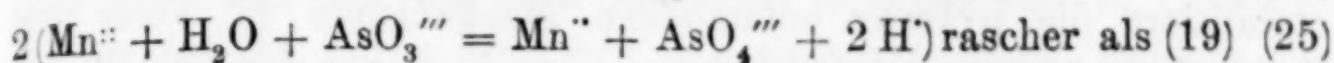
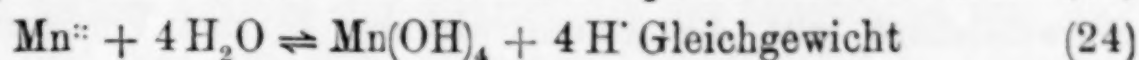
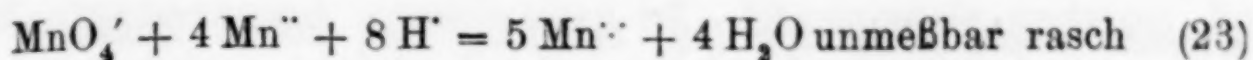
Die Bildung von Ionen der manganigen Säure ($\text{MnO}_4^{''' }$ n. ORYNG oder $\text{MnO}_3^{''}$) bzw. eine wenn auch nur vorübergehende Beständigkeit derselben ist bei der vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration durchaus unwahrscheinlich.

Auf Grund der autokatalytischen Eigenschaften der Manganoionen und ihrer Reaktionsfähigkeit mit den Permanganationen unter den gegebenen Versuchsbedingungen muß sogar — da ein langsamer Verlauf der weiteren Reduktion der Manganoionen durch Arsenit nach den Versuchen TH. ORYNG's und seiner Vorgänger außer Zweifel steht — angenommen werden, daß die Reduktion der vierwertigen Manganoionen durch Arsenit rascher verläuft als die des Permanganates.¹⁾ Es könnte sonst eine Beschleunigung der Gesamtreaktion durch Manganoionen gar nicht erklärt werden, wenn man nicht ein ganz neuartiges, von allen bisherigen Forschungsergebnissen abweichendes Verhalten dieses Ions annehmen will, wofür absolut kein Grund vorhanden ist.

Es stellt sich somit das Schema der Permanganatreduktion durch Arsenit durch folgende Reaktionsfolge dar:



¹⁾ Der experimentelle Beweis für diese Folgerung kann deshalb nicht durch direkten Geschwindigkeitsvergleich der Permanganat- und Mangansuperoxydreduktion durch Arsenit geführt werden, weil es nicht gelingt, gleichkonzentrierte Lösungen, der in beiden Fällen wirksamen Ionen herzustellen, bzw. die Mn^{3+} Ionenkonzentration einer Mn^{IV} -Salzlösung direkt zu messen. Lösungen von solchen Salzen sind immer durch Komplexbildung bzw. Hydrolyse weitgehend verändert. Innerhalb der Permanganatreduktion wirken außerdem die Mn^{3+} -Ionen und in gewisser Beziehung auch die Mn^{2+} -Ionen im Entstehungszustand. Siehe darüber auch Näheres bei A. SKRABAL (l. c.) und J. HOLLUTA (l. c.).



Dieses Schema unterscheidet sich von dem TH. ORYNG'schen wesentlich in der Stufenfolge, der Zahl und der chemischen Natur seiner Einzelreaktionen. Es trägt den Ergebnissen der kinetischen Forschung bei letzterer zugänglichen Permanganatreduktion durch andere Reduktionsmittel vollkommen Rechnung und gestattet überdies die beobachteten Wirkungen verschiedener Zusätze und äußerer Versuchsbedingungen auf den Reaktionsverlauf und seine Stöchiometrie zu erklären.

Zunächst die Wirkungen von Schwefelsäurezusätzen: Hier treten, wie es schon A. SKRABAL bei der Permanganatreduktion durch Oxalsäure gezeigt hat und ich es später wiederholt bei anderen Prozessen beobachten konnte, stets zwei Faktoren in Konkurrenz, und zwar der Einfluß der Wasserstoffionen und der komplexbildenden Eigenschaften der Säureanionen. Die ersteren wirken fördernd auf die Bildung von Mangani- und von Mangansuperoxydionen ein und bewirken eine Verschiebung der Gleichgewichte (21) und (24) von rechts nach links. Die Folge davon ist eine Erhöhung des Umsatzes nach Reaktion (25) und gegebenenfalls auch eine Beschleunigung der Gesamtreaktion.²⁾

Der Einfluß der Säureanionen ist ein ganz entgegengesetzter. Die Komplexbildung besonders der primär gebildeten Manganiionen wird begünstigt, der Umsatz nach Reaktion (23) gefördert und die Entstehung von Mangansuperoxydionen fast völlig verhindert. Ebenso aber wird auch die weitere Reduktion nach Gleichung (26) stark gehemmt.

Beide Einflüsse wirken nebeneinander. Bei geringeren Zusätzen überwiegt der erste Einfluß, was sich in einer Verminderung des Permanganatverbrauches äußert, der zur völligen Oxydation des Arsenits erforderlich ist. Die dritte Reaktionsstufe nach TH. ORYNG³⁾ (3) bzw. Reaktion (26) wird aber nicht direkt beschleunigt, sondern der Umsatz nach den Gleichungen (25) und (26) gegenüber dem

¹⁾ Über den quantitativen Verlauf der einzelnen Teilreaktionen im Rahmen des Gesamtprozesses siehe J. HOLLUTA l. c. 101 (1922), 52 ff.

²⁾ TH. ORYNG's Versuche, l. c. S. 197.

³⁾ l. c. S. 197, Tabelle 2.

Umsatz nach Gleichung (19) erhöht. Bei hohen Zusätzen von Schwefelsäure tritt die Anionenwirkung in den Vordergrund. Sie stabilisiert die primär entstandene Manganstufe in Form des Sulfatkomplexes, was unmittelbar an dem Farbenwechsel der Lösung von grün (Arsenatkomplex) in rotbraun (Sulfatkomplex) zu erkennen ist. Die unmittelbare Folge davon muß sein, daß die Permanganatreduktion durch Arsenit bei Anwesenheit großer Schwefelsäuremengen bei Erreichung der Manganstufe abgebremst wird, was auch aus den Versuchen TH. ORYNG's direkt hervorgeht.

Der beschleunigende Einfluß der Manganoionen kommt dadurch zustande, daß das Gleichgewicht (22) von links nach rechts verschoben wird, weil infolge der Erhöhung des Umsatzes nach Gleichung (23) mehr reaktionsfähige Manganiionen gebildet werden als beim normalen Verlauf. Dies hat zur Folge, daß mehr rasch reagierende Mangansuperoxydionen entstehen. Ganz im Einklang mit dieser Wirkung steht die Tatsache der Hemmung der Reaktion (26), die um so langsamer vor sich geht, je mehr Manganoionen vorhanden sind, weil infolge des rascheren Verlaufes von Reaktion (25) weniger Arsenitionen zur Weiterreduktion des Manganiions zur Verfügung stehen als beim normalen Verlauf. Auch die Förderung der Ausflockung des teilweise hydratisierten vierwertigen Mangans, das ja ebenfalls bei Gegenwart von Manganoionen in viel höherem Ausmaße entsteht, ist mit eine Ursache dieser Erscheinung.

Die Wirkung eines Zusatzes an komplexbildenden Anionen Phosphat bei TH. ORYNG) ist analog der Wirkung hoher Schwefelsäurekonzentrationen. Aus TH. ORYNG's Versuchen läßt sich dies allerdings nicht ganz genau erkennen, weil er in diesen Fällen unter Bedingungen gearbeitet hat, unter welchen mit dem Einfluß des Komplexbildners die in schwach sauren Lösungen herrschende hydratisierende Tendenz stark in Konkurrenz tritt.

Schließlich sei noch auf einen grundlegenden Irrtum TH. ORYNG's hingewiesen, der dem Genannten bei Feststellung der Ionenfarbe von Mangani- und Mangansuperoxydionen unterlaufen ist.¹⁾ Zunächst einmal läßt sich durch eine Analyse der roten Lösung von KAHLBAUM'schem Mangansuperoxyd in Schwefelsäure wie sie TH. ORYNG ausgeführt hat, dann wenn der Oxydationsgrad des festen Körpers niedriger als der dem vierwertigen Mangan entsprechende ist, niemals feststellen, ob dies einem Gehalt an Manganioxyd oder einem Gehalt

¹⁾ l. c. S. 198 ff.

an Manganomanganit zuzuschreiben ist. Ebenso wenig gestatten die Ergebnisse seiner Analyse die Beurteilung der Ionenfarbe von Mn^{++} oder Mn^{+++} , und dies aus dem einfachen Grunde, weil in Lösungen solcher Art die Farbe nicht von den einfachen Ionen, sondern von Komplexionen herrührt. Auch W. OSTWALD¹⁾ hat den Manganiionen keine kresse oder rote Farbe zugeschrieben, sondern auf Grund des vor mehr als einem Vierteljahrhundert vorhandenen Standes unserer Kenntnisse lediglich gesagt, daß das Manganiion rotviolett zu sein scheint.

Heute müssen wir annehmen, daß die in Lösungen befindlichen Manganisalze alle komplexer Natur sind. Die ganz rein im festen Zustand dargestellten Mn^{+++} -Salze lösen sich meist überhaupt nicht unzersetzt in Wasser und wenn dies in Ausnahmefällen eintritt, so zeigt sich ein Farbenwechsel. Auch hängen die Farben der Lösungen von Manganikomplexen sehr stark von der Konzentration des außerdem noch als Säure- oder Salzbestandteiles vorhandenen komplexbildenden Anions ab und diese Farbunterschiede sind in erster Linie auf durch solche Zusätze hervorgerufene Unterschiede in der Konstitution des Manganikomplexions und erst in zweiter Linie auf hydrolytische Spaltungen zurückzuführen.

Im allgemeinen gibt es sehr viele in Lösung ganz verschieden gefärbte Manganikomplexe. Die bekannten Arbeiten von E. DEISS, A. SKRABAL, CHRISTENSEN u. a. m. erweisen dies zur Genüge.

Außerdem aber läßt sich ganz leicht zeigen, daß die gelblichgrüne Farbe der mit Permanganat in saurer Lösung austitrierten Arsenitlösungen an die gleichzeitige Anwesenheit der Manganistufe und des Arsenations gebunden ist. Eigene Versuche erwiesen, daß man bei der Permanganatreduktion durch Formiat oder durch Mercuronitrat in saurer Lösung bei Gegenwart schon geringer Überschüsse von Arsenaten zu den gleichen gelblichgrünen Lösungen gelangt und noch dazu besonders im ersten Falle die vollständige Permanganatreduktion zu zweiwertigem Mangan durch den Arsenatzusatz gehemmt wird, was nur auf die Bildung verhältnismäßig stabiler Manganiarsenatkomplexe zurückgeführt werden kann.

Nicht die Manganiionen sind grün und die Mangansuperoxydionen (Mn^{+++}) sind rot gefärbt, sondern diese Farben sind die Farben der Arsenatokomplexanionen dieser Oxydationsstufen.

¹⁾ W. OSTWALD, Grundlinien der anorg. Chemie, 1900, S. 598.

Ich hoffe in einiger Zeit in der Lage zu sein, über eingehendere Versuche, besonders was die Reduktion der Mn^{IV} -Stufe durch Arsenit anlangt, berichten zu können. Es wird dann möglich sein, einige allerdings sehr wahrscheinliche Analogieschlüsse von hohem Sicherheitsgrad noch genauer zu klären. Leider ist infolge ihres sehr raschen Verlaufes die Permanganatreduktion durch Arsenit direkter kinetischer Untersuchung nur sehr schwer zugänglich.

Zusammenfassung.

Es wurden die Ergebnisse der Untersuchung TH. ORYNG's über den Verlauf der Permanganatreduktion durch Arsenit besprochen und dabei einzelne bestehende Unklarheiten aufgeklärt.

Es wurde ein neues Schema der Permanganatreduktion durch Arsenit in schwach saurer Lösung aufgestellt und an der Hand eigener umfangreicher früherer Arbeiten über den Mechanismus der Permanganatreduktion begründet.

Bei der Abfassung dieser Arbeit hatte ich mich wiederholt der Unterstützung meines Kollegen, des Herrn Priv.-Doz. Dr. RUDOLF LANG zu erfreuen, der mir verschiedene Mitteilungen über das analytisch-chemische Verhalten des Arsens machte.

Brünn, Physikalisch-chemisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1927.

Achter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1926 bis Ende November 1927
veröffentlichte Abhandlungen.

1928. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber . . .	107,88 ₀	Mn	Mangan . .	54,93
Al	Aluminium .	26,97	Mo	Molybdän .	96,0
Ar	Argon . . .	39,94	N	Stickstoff .	14,008
As	Arsen . . .	74,96	Na	Natrium . .	22,99 ₇
Au	Gold . . .	197,2	Nb	Niobium . .	93,5
B	Bor . . .	10,82	Nd	Neodym . .	144,2 ₇
Ba	Barium . .	137,3 ₇	Ne	Neon . . .	20,2
Be	Beryllium .	9,02	Ni	Nickel . .	58,68
Bi	Wismut . .	209,0 ₀	O	Sauerstoff .	16,000
Br	Brom . . .	79,91 ₆	Os	Osmium . .	190,9
C	Kohlenstoff .	12,00	P	Phosphor . .	31,04
Ca	Calcium . .	40,07	Pb	Blei . . .	207,2 ₀
Cd	Cadmium . .	112,4 ₀	Pd	Palladium .	106,7
Ce	Cerium . .	140,2	Pr	Praseodym .	140,9 ₂
Cl	Chlor . . .	35,45 ₇	Pt	Platin . . .	195,2
Co	Kobalt . .	58,97	Ra	Radium . .	225,9 ₇
Cp	Cassiopeium .	175,0	Rb	Rubidium . .	85,4 ₅
Cr	Chrom . .	52,01	Rh	Rhodium . .	102,9
Cs	Cäsium . .	132,8 ₁	Ru	Ruthenium .	101,7
Cu	Kupfer . .	63,57	S	Schwefel . .	32,07
Dy	Dysprosium .	162,5	Sb	Antimon . .	121,7 ₆
Em	Emanation .	222	Sc	Scandium . .	45,10
Er	Erbium . .	167,7	Se	Selen . . .	79,2
Eu	Europium . .	152,0	Si	Silicium . .	28,06
F	Fluor . . .	19,00	Sm	Samarium . .	150,4
Fe	Eisen . . .	55,84	Sn	Zinn . . .	118,7 ₀
Ga	Gallium . .	69,72	Sr	Strontium . .	87,6 ₃
Gd	Gadolinium .	157,3	Ta	Tantal . .	181,5
Ge	Germanium .	72,60	Tb	Terbium . .	159,2
H	Wasserstoff .	1,008	Te	Tellur . . .	127,5
He	Helium . .	4,00	Th	Thorium . .	232,1 ₂
Hf	Hafnium . .	178,6	Ti	Titan . . .	47,90
Hg	Quecksilber .	200,6 ₁	Tl	Thallium . .	204,3 ₉
Ho	Holmium . .	163,5	Tu	Thulium . .	169,4
In	Indium . .	114,8	U	Uran . . .	238,1 ₃
Ir	Iridium . .	193,1	V	Vanadium . .	51,0
J	Jod . . .	126,92	W	Wolfram . .	184,0
K	Kalium . .	39,10 ₄	X	Xenon . . .	130,2
Kr	Krypton . .	82,9	Y	Yttrium . .	88,9 ₈
La	Lanthan . .	138,9 ₀	Yb	Ytterbium .	173,5
Li	Lithium . .	6,94	Zn	Zink . . .	65,38
Mg	Magnesium .	24,32	Zr	Zirkonium .	91,2 ₅

Auf Grund der in der Berichtsperiode veröffentlichten Atomgewichts-Bestimmungen sind einige Änderungen in der Tabelle not-

wendig, und zwar wird für Argon statt 39,88 der richtigere Wert 39,94 eingesetzt und ebenso für Titan statt 48,1 der Wert 47,90 und für Yttrium statt der provisorischen Zahl 89,0 der jetzt experimentell ermittelte wahrscheinlichere Wert 88,9₃.

Die Tabelle für 1928 weist gegenüber der vorjährigen auch insofern eine Veränderung auf, als bei einigen Atomgewichtszahlen, die mehr oder minder direkt auf die mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ behaftete Silberbasis $\text{Ag} = 107,880$ bezogen werden, auch die zweite Dezimale als Subindex angegeben wird, nachdem durch die neuen, im vorliegenden Bericht besprochenen Untersuchungen über das Atomgewicht des Silbers der in der Tabelle aufgeführte Silberwert sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

M. BODENSTEIN, O. HAHN,
O. HÖNIGSCHMID (Vors.), R. J. MEYER.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1927.

Register für die Bände 166–168.

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin.)

Autorenregister.

- Andrussow, Leonid, 1927, 166, 60. Die katalytische Verbrennung von Ammoniak in Anwesenheit alkalischer Oberflächen.
- Bachmann, Wilhelm, 1927, 168, 61. Zur Wertbestimmung von Adsorbentien (m. L. Maier).
- Balarew, D., 1927, 167, 237. Neuartige Mischkristalle V. (m. R. Kaischew).
— 1927, 168, 154. Neuartige Mischkristalle VI. (m. R. Kaischew u. G. Kratschew).
— 1927, 168, 292. Neuartige Mischkristalle VII.
- Berg, L. 1927, 166, 231. Neue Hydrate des Lithiumchlorats.
- Biltz, Wilhelm, 1927, 166, 275. Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen.
— 1927, 166, 290. System Cupro-Cuprichlorid (m. W. Fischer).
— 1927, 166, 339. Aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen (m. K. A. Klatte und E. Rahlfs).
— 1927, 166, 351. Reaktionsermöglichung durch Gittererweiterung und Ammoniakate der Fluoride (m. E. Rahlfs).
— 1927, 168, 96. Gallertbildung von Cerihydroxyd-Hydrosol.
- Birk, Erwin, 1927, 166, 284. Kobaltfluoridhydrat.
- Bochow, K., 1927, 168, 322. Die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung (m. G. Tammann).
- Böckmann, J., 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. R. Schenck und Th. Dingmann).
- Botwinkin, O. K., 1927, 167, 190. Beitrag zur Frage des Baues der Molekel von Orthoklas.
— 1927, 168, 356. Die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H⁺-Ionen (m. A. M. Tanchilewitsch).
- Brintzinger, Herbert, 1927, 166, 53. Potentiometrische Methode zur Trennung von Zinn und Antimon (m. F. Rodis).
— 1927, 168, 93. Verwendbarkeit vulkanischer Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel (m. W. Brintzinger).
— 1927, 168, 145. Dialyse I. Abklingungsgesetz der Dialyse.
— 1927, 168, 150. Dialyse II. Verlauf und Geschwindigkeit der Dialyse eine Funktion der „spezifischen Oberfläche.“
- Brintzinger, Walter, 1927, 168, 93. Verwendbarkeit vulkanischer Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel (m. H. Brintzinger).
- Brody, E., 1927, 168, 349. Konstitution des Silbersubfluorids (m. Th. Millner).
- Burkser, E. S., 1927, 167, 87. Tripeljodsalze des Rubidiums und Goldes mit anderen Metallen (m. S. G. Rubloff u. A. M. Scharnowsky).
- Barstein, R., 1927, 168, 325. Die Titration nach Fajans II. Bestimmung des Mercuroions und Bromions.
- Buss, G., 1927, 168, 129. „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen (m. A. Simon u. K. Kötschau).

- Chakravarti, D. N.**, 1927, 168, 209. Änderung der Zähigkeit und des elektrischen Leitvermögens von Solen beim Altern und die Bildung von Gallerten anorganischer Stoffe (m. N. R. Dhar).
- Chlopin, Witalius**, 1927, 166, 311. Fraktionierte Kristallisation radioaktiver Stoffe, nebst dem Versuche einer Theorie dieses Vorganges. II. Gleichgewicht in dem System Bariumbromid-Radiumbromid, Bromwasserstoffsäure und Wasser (m. B. Nikitin).
- Clavera, J. M.**, 1927, 167, 49. Das Litergewicht und das Atomgewicht des Stickstoffs (m. E. Moles).
- Dhar, N. R.**, 1927, 168, 209. Änderung der Zähigkeit und des Leitvermögens von Solen beim Altern und die Bildung von Gallerten anorganischer Stoffe (m. D. N. Chakravarti).
- Dingmann, Th.**, 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. R. Schenck).
- Dittler, E.**, 1927, 168, 309. Diffusion in Schichtkristallen.
- Drossbach, P.**, 1927, 166, 225. Potentiometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium mittels Basen.
- Ebert, Fritz**, 1927, 167, 185. „Amorpher Kohlenstoff“ oder „Graphit“ (m. O. Ruff u. P. Mautner).
- Ebert, W.**, 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. R. Schenck u. Th. Dingmann).
- Einecke, Erich**, 1927, 167, 21. Elektrochemische Reduktion fester Elektroden (m. K. Fischbeck).
- Ewig, K.**, 1927, 167, 385. Zur Kenntnis des Eisencarbids (Fe_3C) (m. G. Tamman).
- Fedotieff, P. P.**, 1927, 167, 329. Die Ursache der Haarkupferbildung im Kupferstein. (Beitrag zum System: Fe-Cu-S) (m. D. N. Nedrigailoff).
- Fischbeck, Kurt**, 1927, 167, 21. Elektrochemische Reduktion fester Elektroden (m. E. Einecke).
- Fischer, Werner**, 1927, 166, 290. System Cupro-Cuprichlorid (m. W. Biltz).
- Fleissner, M.**, 1927, 167, 364. Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode (m. J. Przeborowski).
- Fraenkel, W.**, 1927, 166, 161. Gold-Palladium-Nickellegierungen (m. A. Stern).
- Fresenius, L.**, 1927, 166, 99. Die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer. II. Benzidinreaktion, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen (m. H. Lederer).
- Fricke, A.**, 1927, 166, 170. Aluminiumsulfat und seine Hydrate (m. F. Krauss).
- Fricke, R.**, 1927, 166, 244. Kristallisation einiger Oxydhydrate (m. C. Gottfried u. W. Skaliks).
- Gapon, E. N.**, 1927, 168, 125. Diffusionskoeffizienten und Ionenbeweglichkeiten.
- Garre, Bernward**, 1927, 167, 77. Einfluß des Wassers auf die Festigkeit gepulverter Stoffe beim Erhitzen.
- Geilmann, W.**, 1927, 167, 113. Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse I (m. R. Höltje).
- 1927, 167, 128. Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse II (m. R. Höltje).
- Gelss, W.**, 1927, 168, 31. Kupfer-Siliciumlegierungen mit großem Kupfergehalt (m. J. A. M. van Liempt).
- 1927, 168, 107. Verhalten des Thoriumoxyds in Wolframglühdrähten (m. J. A. M. van Liempt).
- Ginsberg, H.**, 1927, 167, 183. Elektrolytische Alkalibestimmung in der Apparatur nach Drossbach.
- Glua, Michele**, 1927, 166, 306. Halogenoacylatverbindungen des Titans (IV) (m. E. Monath).
- Goldbach, Erika**, 1927, 166, 177. Analyse von Polythionatlösungen (m. A. Kurtenacker).
- Goswami, Bijoy Kali**, 1927, 168, 329. Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten (m. P. Rây).

- Gottfried, C., 1927, 166, 244. Kristallisation einiger Oxyhydrate (m. R. Fricke und W. Skalik).
- Greulich, Erieb, 1927, 168, 197. Thermischer Zerfall von Ferrosulfat.
- Grigorjew, P. N., 1927, 167, 137. Wechselwirkung zwischen Natriummetasilicat und wasserlöslichen Metallsalzen.
- Grube, G., 1927, 168, 17. Oberflächenveredlung der Metalle durch Diffusion III. Diffusion von Wolfram in Eisen und Resistenzgrenzen der Eisen-Wolframlegierungen (m. K. Schneider).
- Hahn, Friedrich L., 1927, 166, 213. Bestimmung von Löslichkeiten durch potentiometrische Titrierung und die „unlösliche“ Form des Chlorsilbers (m. R. Schulze).
- Hantzsch, A., 1927, 166, 237. Die Natur der Kobalthaloidlösungen.
- Heinrichs, H., 1927, 166, 299. Die Bestimmung sulfidisch gebundenen Schwefels in Gläsern.
- Heinzel, A. 1927, 167, 173. Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen des Eisens (m. G. Tammann).
- Herz, W., 1927, 166, 110. Schwingungszahlen bei organischen Verbindungen.
- 1927, 166, 155. Eigenschaftszusammenhänge der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ im flüssigen Zustande.
- 1927, 168, 86. Zur Kenntnis thermischer Größen.
- 1927, 168, 89. Innere Reibung und Molekelanzahl.
- Hettich, A. 1927, 167, 67. Silbersubfluorid.
- 1927, 167, 75. Kristallographische Untersuchung des Silbersubfluorids (m. H. Steinmetz).
- Hinnüber, J., 1927, 167, 230. Innere Reibung von Quecksilber (m. G. Tammann).
- Höltje, R., 1927, 167, 113. Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse I. (m. W. Geilmann).
- 1927, 167, 128. Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse (m. W. Geilmann).
- Holluta, Josef, 1927, 168, 361. Die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung.
- Jander, Wilhelm, 1927, 166, 31. Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. II. Reaktionsgeschwindigkeiten exotherm verlaufender Umsetzungen.
- 1927, 168, 113. Reaktionen im festen Zustande. III. Heterogene Gleichgewichte bei Systemen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind.
- Jimori, Satoyasu, 1927, 167, 145. Bildung von Aquopentacyaneisensalz in in der wäßrigen Lösung von Hexacyaneisenkomplexsalz und sukzessive Dissoziation letzteren Salzes.
- Imre, L., 1927, 166, 1. Beiträge zur Chemie des Actiniums.
- Jost, Wilhelm, 1927, 166, 27. Die Möglichkeit gegenseitiger Diffusion nicht mischbarer fester Salze (m. C. Tubandt).
- Kaischew, R., 1927, 167, 237. Neuartige Mischkristalle V. (m. D. Balarew).
- 1927, 168, 154. Neuartige Mischkristalle VI. (m. D. Balarew u. G. Kratschew).
- Kawakami, Masuo, 1927, 167, 345. Die Mischungswärme von Metallen.
- Kesting, W., 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. R. Schenck u. Th. Dingmann).
- Klatte, Karl August, 1927, 166, 339. Aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen (m. W. Biltz u. E. Rahlfs).
- Klemenc, Alfons, 1927, 168, 163. Eigenschaften flüchtiger Hydride. Bildung einer Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ und das binäre System $\text{HCl} - \text{N}_2\text{O}$ (m. O. Kohl).
- Kötschau, K., 1927, 168, 129. „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen (m. A. Simon u. G. Buss).
- Kohl, Oswald, 1927, 167, 163. Eigenschaften flüchtiger Hydride. Bildung einer Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ und das binäre System $\text{HCl} - \text{N}_2\text{O}$ (m. A. Klemenc).
- Kordes, E., 1927, 167, 97. Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen II.
- 1927, 168, 177. Eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.

- Kratschew, G., 1927, 168, 154. Neuartige Mischkristalle. VI (m. D. Balarew u. R. Kaischew).
- Krauss, F., 1927, 166, 170. Aluminiumsulfat und seine Hydrate (m. A. Fricke).
- Kurnakow, N. S., 1927, 168, 339. Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen (m. W. A. Nemilow).
- Kurtenacker, A. 1927, 166, 177. Analyse v. Polythionatlösungen (m. E. Goldbach).
- Kuschmann, Johann, 1927, 166, 257. Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum (m. R. Ruer).
- Leber, Ad., 1927, 166, 16. Das System: Aluminium-Thorium.
- Le Blanc, M., 1927, 168, 15. Das schwarze Nickeloxyd (m. H. Sachse).
- Lederer, H., 1927, 166, 99. Die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer. II. Benzidinreaktion, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen (m. L. Fresenius).
- Lepetit, G., 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. III (m. R. Schenck u. Th. Dingmann).
- Liempt, J. A. M. van, 1927, 168, 31. Kupfer-Siliciumlegierungen mit großem Kupfergehalt (m. W. Geiss).
- 1927, 168, 107. Verhalten von Thoriumoxyd in Wolframglühdrähten (m. W. Geiss).
- Loeblich, O., 1927, 168, 255. Nachweis von unedlen Beimengungen in Goldblechen (m. G. Tammann).
- Magnus, A., 1927, 168, 305. Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen (m. F. Oppenheimer).
- Maier, Ludwig, 1927, 168, 61. Zur Wertbestimmung von Adsorbentien (m. W. Bachmann).
- Mautner, Paul, 1927, 167, 185. „Amorpher Kohlenstoff“ oder „Graphit“ (m. O. Ruff u. F. Ebert).
- Menzel, Heinrich, 1927, 166, 63. Borsäuren und borsäure Alkalisalze III. Alkalimono- und -polyborate in festem Zustand.
- 1927, 167, 193. Borsäure und borsäure Alkalisalze IV. Die Alkaliperborate in festem Zustand.
- Merz, A., 1927, 167, 241. Zur Frage des Anlassens gehärteten Stahls, unter besonderer Berücksichtigung tieferer Temperaturen (m. C. Pfannenschmidt).
- Meyer, Georg, 1927, 166, 190. Chlorosäuren (m. R. Schwarz).
- Millner, Th., 1927, 168, 349. Konstitution des Silbersubfluorids (m. E. Brody).
- Moles, E., 1927, 167, 40. Genauigkeitsgrenzen bei den physiko-chemischen Atomgewichtsbestimmungen. I. Das normale Molavolum und das Atomgewicht von Stickstoff.
- 1927, 167, 49. Das Litergewicht und das Atomgewicht des Stickstoffs (m. J. M. Clavera).
- Monath, Ernesto, 1927, 166, 306. Halogenoacylatverbindungen des Titans (IV) (m. M. Giua).
- Morisawa, Otokichi, 1927, 168, 49. Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung (m. J. Sawai).
- Müller, Joh., 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. R. Schenck u. Th. Dingmann).
- Nedrigaloff, D. N., 1927, 167, 329. Die Ursache der Haarkupferbildung im Kupferstein (Beitrag zum System: Fe-Cu-S) (m. P. P. Fedotieff).
- Nemilow, W. A., 1927, 168, 339. Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen (m. N. S. Kurnakow).
- Neth, W., 1927, 168, 221. Filtrationserscheinungen (m. A. Simon).
- Nikitin, B., 1927, 166, 311. Fraktionierte Kristallisation radioaktiver Stoffe, nebst dem Versuche einer Theorie dieses Vorganges II. Gleichgewicht in dem System Bariumbromid-Radiumbromid-Bromwasserstoffsäure-Wasser (m. W. Chlopin).

- Noyes, William Albert, 1927, 168, 264. Illinium.
- Oppenheimer, F., 1927, 168, 305. Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen (m. A. Magnus).
- Petrenko, G. J., 1927, 167, 411. Umwandlungspunkt des Zinks bei 175°.
- Pfannenschmidt, C., 1927, 167, 241. Zur Frage des Anlassens gehärteten Stahls, unter besonderer Berücksichtigung tieferer Temperaturen (m. A. Merz).
- Pratje, W., 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. III (m. R. Schenck u. Th. Dingmann).
- Preiss, Wilhelm, 1927, 168, 265. Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz.
- Przeborowski, Jaroslaw, 1927, 167, 364. Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode (m. M. Fleissner).
- Rabe, H., 1927, 168, 73. Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck und die seiner Lösungen von der Konzentration (m. G. Tammann).
- Rahlf, E., 1927, 166, 339. Aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen (m. W. Biltz u. K. A. Klatte).
- 1927, 166, 351. Reaktionsermöglichung durch Gittererweiterung und Ammoniakate der Fluoride (m. W. Biltz).
- Raikow, P. N., 1927, 168, 297. Neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen.
- Ray, Priyadarajan, 1927, 168, 329. Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten (m. B. K. Goswami).
- Reichinstein, D., 1927, 168, 189. Das spezifische Adsorptionsvolumen und der elektromotorisch wirksame Raum.
- Remy, H., 1927, 168, 1. Reduktion von Ruthenrichlorid durch Natriumamalgam und durch Alkohol (m. Th. Wagner).
- Rienäcker, G., 1927, 168, 97. Potentiometrische Bestimmung von Silber, Kupfer und Gold (m. E. Zintl u. F. Schloffer).
- Rodis, F., 1927, 166, 53. Potentiometrische Methode zur Trennung von Zinn und Antimon (m. H. Brintzinger).
- Rosenheim, Arthur, 1927, 167, 1. Die Komplexbildung des Arsenatanions (m. St. Thon).
- Rubloff, S. G., 1927, 167, 87. Tripeljodsalze des Rubidiums und Goldes mit anderen Metallen (m. E. S. Burkser u. A. M. Scharnowsky).
- Ruer, Rudolf, 1927, 166, 257. Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum (m. J. Kuschmann).
- Ruff, Otto, 1927, 167, 185. „Amorpher Kohlenstoff“ oder „Graphit“ (m. P. Mautner u. F. Ebert).
- Sachse, H., 1927, 168, 15. Das schwarze Nickeloxyd (m. M. Le Blanc).
- Sawai, Ikutaro, 1927, 168, 49. Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung (m. O. Morisawa).
- Schaarwächter, K., 1927, 167, 401. Verhalten des Eisens zu anderen Elementen (m. G. Tammann).
- Scharnowsky, A. M., 1927, 167, 87. Tripeljodsalze des Rubidiums und Goldes mit anderen Metallen (m. E. S. Burkser u. S. G. Rubloff).
- Schenck, Rudolf, 1927, 166, 113. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. (m. Th. Dingmann).
- 1927, 167, 254. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen IV. Eisencarbid, Eisenoxye und Metall unter einer Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-Atmosphäre.
- 1927, 167, 315. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen V. Gesamtsystem Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff.
- Schleede, Arthur, 1927, 168, 313. Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit (m. E. Schneider).

- Schloffer, F., 1927, 168, 97. Potentiometrische Bestimmung von Silber, Kupfer und Gold (m. E. Zintl u. G. Rienäcker).
- Schmid-Waldshut, P., 1927, 167, 369. Gewinnung von Zirkonoxyd und die Konstitution einiger Zirkonsalze.
- Schneider, Erich, 1927, 168, 313. Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit (m. A. Schleede).
- Schneider, K., 1927, 168, 17. Oberflächenveredlung der Metalle durch Diffusion III. Diffusion von Wolfram in Eisen und die Resistenzgrenzen der Eisen-Wolframlegierungen (m. G. Grube).
- Schreiner, Erling, 1927, 166, 219. Die Hydratation einwertigen Ionen (m. E. B. Schreiner).
- Schreiner, E. Bödtker, 1927, 166, 219. Die Hydratation einwertiger Ionen (m. E. Schreiner).
- Schulze, R., 1927, 166, 213. Bestimmung von Löslichkeiten durch potentiometrische Titrierung und die „unlösliche“ Form des Chlorsilbers (m. F. L. Hahn).
- Schwarz, Robert, 1927, 166, 190. Chlorsäuren (m. G. Meyer).
- Simon, A., 1927, 168, 129. „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen (m. K. Kötschau u. G. Buss).
- 1927, 168, 221. Filtrationserscheinungen (m. W. Neth).
- Skaliks, W., 1927, 166, 244. Kristallisation einiger Oxydhydrate (m. R. Fricke und C. Gottfried).
- Someya, Kin'ichi, 1927, 168, 56. Potentiometrische Bestimmung des Cers.
- Steinmetz, H., 1927, 167, 75. Kristallographische Untersuchung des Silber-subfluorids.
- Stern, A., 1927, 166, 161. Gold-Palladium-Nickellegierungen (m. W. Fraenkel).
- Sworykin, A., 1927, 168, 218. Reduktion der Alkalicarbonate durch Kohle und Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle (m. G. Tammann).
- Tammann, G., 1927, 167, 173. Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen des Eisens (m. A. Heinzl).
- 1927, 167, 230. Innere Reibung von Quecksilber (m. J. Hinnüber).
- 1927, 167, 385. Zur Kenntnis des Eisencarbids (Fe_3C) (m. K. Ewig).
- 1927, 167, 401. Verhalten des Eisens zu anderen Elementen (m. K. Schaarwächter).
- 1927, 168, 41. Die chemische Wirkung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit auf Anlauffarben (m. G. Veszi).
- 1927, 168, 46. Durch Reiben erzeugte reversible Farbenänderungen von Doppeljodiden (m. G. Veszi).
- 1927, 168, 73. Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck und die seiner Lösungen von der Konzentration (m. H. Rabe).
- 1927, 168, 218. Reduktion der Alkalicarbonate durch Kohle und Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle (m. A. Sworykin).
- 1927, 168, 255. Nachweis von unedleren Beimengungen in Goldblechen (m. O. Loebich).
- 1927, 168, 322. Die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuks unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung (m. K. Bochow).
- Tananaeff, J., 1927, 167, 341. Die Verbindung von PbJ_2 mit SnJ_2 (m. N. A. Tananaeff).
- Tananaeff, N. A., 1927, 167, 81. Bleinachweis nach dem Tüpfelverfahren.
- 1927, 167, 341. Die Verbindungen von PbJ_2 mit SnJ_2 (m. J. Tananaeff).
- Tanchilewitsch, A. M., 1927, 168, 356. Die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H^+ -Ionen (m. O. K. Botwinkin).
- Thon, Stella, 1927, 167, 1. Die Komplexbildung des Arsenatanions (m. A. Rosenheim).
- Tubandt, C., 1927, 166, 27. Die Möglichkeit gegenseitiger Diffusion nicht mischbarer fester Salze (m. W. Jost).

- Veszi, G., 1927, 168, 41. Die chemische Wirkung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit auf Anlauffarben (m. G. Tammann).
— 1927, 168, 46. Durch Reiben erzeugte reversible Farbenänderungen von Doppeljodiden.
Wagner, Carl, 1927, 168, 265. Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz (m. W. Preiss).
— 1927, 168, 279. Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure.
Wagner, Th., 1927, 168, 1. Reduktion von Ruthenrichlorid durch Natriumamalgam und durch Alkohol (m. H. Remy).
Wegscheider, Rudolf, 1927, 168, 33. Der Stoffbegriff und die Phasenregel.
Wever, Franz, 1927, 168, 327. Erwiderung an Herrn R. Ruer.
Wilke-Dörfurt, Ernst, 1927, 168, 203. Entstehung des Chilesalpeters.
Zintl, E., 1927, 168, 97. Potentiometrische Bestimmung von Silber, Kupfer und Gold (m. G. Rienäcker u. F. Schloffer).

Register der Laboratorien.

- Aachen, Technische Hochschule, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, 1927, 166, 257. R. Ruer, J. Kuschmann: Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum.
- Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory, 1927, 168, 209. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti: Zähigkeit und elektrisches Leitvermögen von Solen beim Altern und Bildung von Gallerten anorganischer Stoffe.
- Berlin, 1927, 166, 60. L. Andrussow: Die katalytische Verbrennung von Ammoniak in Anwesenheit alkalischer Oberflächen.
- Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 1927, 167, 1. A. Rosenheim, St. Thon: Die Komplexbildung des Arsenatanions.
- Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatiforschung, 1927, 166, 244. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks: Kristallisation einiger Oxydhydrate.
- — — 1927, 166, 299. H. Heinrichs: Bestimmung sulfidisch gebundenen Schwefels in Gläsern.
- — — 1927, 167, 97. E. Kordes: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.
- — — 1927, 168, 177. E. Kordes: Eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen.
- Braunschweig, Technische Hochschule, Chemisches Institut, 1926, 166, 170. F. Krauss, A. Fricke: Aluminiumsulfat und seine Hydrate.
- Breslau, Technische Hochschule. Anorganisch-chemisches Institut, 1927, 167, 185. O. Ruff, P. Mautner, F. Ebert: „Amorpher Kohlenstoff“ oder „Graphit“.
- Breslau, Technische Hochschule, Metallhüttenmännisches Institut, 1927, 168, 197. E. Greulich: Thermischer Zerfall von Ferrosulfat.
- Breslau, Universität, Chemisches Laboratorium, Physikalisch-chemische Abteilung, 1927, 166, 110. W. Herz: Schwingungszahlen bei organischen Verbindungen.
- — — 1927, 166, 155. W. Herz: Eigenschaftszusammenhänge der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ im flüssigen Zustande.
- — — 1927, 168, 86. W. Herz: Zur Kenntnis thermischer Größen
- — — 1927, 168, 89. W. Herz: Innere Reibung und Molekelanzahl.
- Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie, 1927, 166, 177. A. Kurtenacker, E. Goldbach: Analyse von Polythionatlösungen.
- Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Physikalisch-chemisches Institut, 1927, 168, 361. J. Holluta: Die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung.
- Budapest, Kgl. ungarische Pázmány Péter-Universität, Radiologisches Institut, 1927, 166, 1. L. Imre: Beiträge zur Chemie des Actiniums (siehe auch Ujpest).
- Calcutta, University College of science, 1927, 168, 329. P. Rây, B. K. Goswami: Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten.
- Charkow, Institut für Volksbildung, Chemisches Laboratorium, 1927, 168, 125. E. N. Gapon: Diffusionskoeffizienten und Ionenbeweglichkeiten.

- Charkow**, Institut für Volksbildung, Wissenschaftliches Forschungskatheder für physikalische Chemie, 1927, 167, 411. G. I. Petrenko: Umwandlungspunkt des Zinks bei 175°.
- Clausthal**, Bergakademie, Institut für Metallographie, 1927, 167, 241. A. Merz, C. Pfannenschmidt: Zur Frage des Anlassens gehärteten Stahls.
- Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Festigkeitslaboratorium, 1927, 167, 77. B. Garre: Einfluß des Wassers auf die Festigkeit gepulverter Stoffe beim Erhitzen.
- Dresden**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Laboratorium, 1927, 166, 63. H. Menzel: Alkalimono- und -polyborate in festem Zustand.
- — — 1927, 167, 193. H. Menzel: Borsäure und borsäure Alkalisalze IV. Die Alkaliperborate in festem Zustand.
- Düsseldorf**, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, 1927, 168, 327. F. Wever: Erwiderung an Herrn R. Ruer.
- Eindhoven (Holland)**, Philips Glühlampenfabriken A.-G., Physikalisch-chemische Laboratorien, 1927, 168, 31. W. Geiss, J. A. M. van Liempt: Kupfer-Siliciumlegierungen mit großem Kupfergehalt.
- — — 1927, 168, 107. W. Geiss, J. A. M. van Liempt: Verhalten von Thoriumoxyd in Wolframglühdrähten.
- Frankfurt (Main)**, Universität, Chemisches Institut, Anorganische und analytische Abteilung, 1927, 166, 213. F. L. Hahn, R. Schulze: Bestimmung von Löslichkeiten durch potentiometrische Titrierung und die „unlösliche“ Form des Chlorsilbers.
- Frankfurt (Main)**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1927, 166, 161. W. Fraenkel, A. Stern: Gold-Palladium-Nickellegierungen.
- Freiberg i. S.**, Bergakademie, Chemisches Laboratorium, 1927, 167, 113. W. Geilmann, R. Höltje: Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse I.
- — — 1927, 167, 128. W. Geilmann, R. Höltje: Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse II.
- Freiburg i. Br.**, Universität, Chemisches Institut, Anorganische Abteilung, 1927, 166, 190. R. Schwarz, G. Meyer: Chlorosäuren.
- Göttingen**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1927, 167, 173. G. Tammann, A. Heinzel: Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen des Eisens.
- — — 1927, 167, 230. G. Tammann, J. Hinnüber: Innere Reibung von Quecksilber.
- — — 1927, 167, 385. G. Tammann, K. Ewig: Zur Kenntnis des Eisen-carbids (Fe_3C).
- — — 1927, 167, 401. G. Tammann, K. Schaarwächter: Verhalten des Eisens zu anderen Elementen.
- — — 1927, 168, 41. G. Tammann, G. Veszi: Die chemische Wirkung von Elektronen mittlerer Geschwindigkeit auf Anlauffarben.
- — — 1927, 168, 46. G. Tammann, G. Veszi: Durch Reiben erzeugte reversible Farbenänderungen von Doppeljodiden.
- — — 1927, 168, 73. G. Tammann, H. Rabe: Abhängigkeit der Viskosität des Wassers vom Druck und die seiner Lösungen von der Konzentration.
- — — 1927, 168, 218. G. Tammann, A. Sworykin: Reduktion der Alkalicarbonat durch Kohle und Einwirkung der Alkalimetalle auf Kohle.
- — — 1927, 168, 255. G. Tammann, O. Loebich: Nachweis von unedlen Beimengungen in Goldblechen.
- — — 1927, 168, 322. G. Tammann, K. Bochow: Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter Druck usw.
- Greifswald**, Universität, Chemisches Institut, 1927, 168, 313. A. Schleede, E. Schneider: Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit.
- Halle**, Universität, Chemisches Institut, Physikalisch-chemisches Laboratorium, 1927, 166, 27. C. Tubandt, W. Jost: Die Möglichkeit gegenseitiger Diffusion nicht mischbarer fester Salze.

- Hamburg**, Universität, Chemisches Staatsinstitut, 1927, 168, 1. H. Remy, Th. Wagner: Reduktion von Rutheniumtrichlorid durch Natriumamalgam und durch Alkohol.
- Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie, 1927, 166, 275. W. Biltz: Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen.
- — — 1927, 166, 254. E. Birk: Kobaltfluoridhydrat.
- — — 1927, 166, 290. W. Biltz, W. Fischer: System Cupro-Cuprichlorid.
- — — 1927, 166, 339. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs: Aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen.
- — — 1927, 166, 351. W. Biltz, E. Rahlfs: Reaktionsermöglichung durch Gittererweiterung und Ammoniakate der Fluoride.
- — — 1927, 167, 113. W. Geilmann, R. Höltje: Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse I.
- — — 1927, 167, 128. W. Geilmann, R. Höltje: Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse II.
- — — 1927, 168, 96. W. Biltz: Gallertbildung von Cerhydroxyd-Hydrosol.
- Hoyerswerda**, 1927, 166, 225. P. Drossbach: Potentiometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium mittels Basen.
- Jena**, Universität, Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1927, 166, 53. H. Brintzinger, F. Rodis: Potentiometrische Methode zur Trennung von Zinn und Antimon.
- — — 1927, 168, 93. H. Brintzinger, W. Brintzinger: Verwendbarkeit vulkanischer Asche zur Herstellung von hydraulischem Mörtel.
- — — 1927, 168, 145. H. Brintzinger: Dialyse I. Abklingungsgesetz der Dialyse.
- — — 1927, 168, 150. H. Brintzinger: Dialyse II. Verlauf und Geschwindigkeit der Dialyse, eine Funktion der „spezifischen Oberfläche“.
- Karlsruhe i. B.**, Technische Hochschule, Institut für chemische Technik, 1927, 167, 369. P. Schmid-Waldshut: Gewinnung von Zirkonoxyd und Konstitution einiger Zirkonsalze.
- Kasan (Rußland)**, Veterinärinstitut, Chemisches Laboratorium, 1927, 166, 231. L. Berg: Neue Hydrate des Lithiumchlorats.
- Kiew**, Polytechnisches Institut, Laboratorium für analytische Chemie, 1927, 167, 81. N. Tananaeff: Bleinachweis nach dem Tüpfelverfahren.
- — — 1927, 166, 341. N. A. Tananaeff, J. Tananaeff: Die Verbindung von PbJ_2 mit SnJ_2 .
- Kyoto**, Universität, Chemisches Institut, 1927, 168, 49. J. Sawai, O. Morisawa: Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung.
- Lautawerk**, 1927, 167, 183. H. Ginsberg: Elektrolytische Alkalibestimmung in der Apparatur nach Drossbach.
- Leipzig**, Universität, Chemisches Laboratorium, 1927, 166, 237. A. Hantzsch: Natur der Kobalthaloidlösungen.
- Leipzig**, Universität, Physikalisch-chemisches Institut, 1927, 168, 15. M. Le Blanc, H. Sachse: Das schwarze Nickeloxyd.
- Leningrad**, Berginstitut, Chemisches Laboratorium, 1927, 168, 339. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow: Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen.
- Leningrad**, Institut für Radiumforschung, Chemische Abteilung, 1927, 166, 311. W. Chlopin, B. Nikitin: Fraktionierte Kristallisation radioaktiver Stoffe, nebst dem Versuche einer Theorie dieses Vorganges II. Gleichgewicht in dem System Bariumbromid-Radiumbromid-Bromwasserstoffsäure und Wasser.
- Leningrad**, Polytechnisches Institut, Metallurgisches Laboratorium, 1927, 167, 329. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff: Die Ursache der Haarkupferbildung im Kupferstein.

- Madrid**, Laboratorio de Investigaciones físicas, 1927, 167, 40. E. Moles: Genauigkeitsgrenzen bei physiko-chemischen Atomgewichtsbestimmungen I. Das normale Atomvolumen und das Atomgewicht von Stickstoff.
- — 1927, 167, 49. E. Moles, J. M. Clavera: Litergewicht und Atomgewicht des Stickstoffs.
- Moskau**, Karpow-Institut für Chemie, 1927, 168, 325. R. Burstein: Die Titration nach Fajans. II. Bestimmung des Mercuroions und Bromions.
- Moskau**, I. Moskauer Staatsuniversität, Physikalische Fakultät, Wissenschaftlich-chemisches Institut, 1927, 167, 364. J. Przeborowski, M. Fleissner: Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.
- Moskau**, I. M. Swerdlhoff-Universität, Chemisches Laboratorium, 1927, 167, 364. J. Przeborowski, M. Fleissner: Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.
- Moskau**, Staatliches Institut für experimentelle Silicatforschung, 1927, 167, 137. P. N. Grigorjew: Wechselwirkung zwischen Natriummetasilicat und wasserlöslichen Metallsalzen.
- — 1927, 167, 190. O. K. Botwinkin: Beitrag zur Frage des Baues der Molekel von Orthoklas.
- — 1927, 168, 356. O. K. Botwinkin, A. M. Tanchilewitsch: Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H⁺-Ionen.
- München**, Bayerische Akademie des Wissenschaften, Chemisches Laboratorium, 1927, 167, 67. A. Hettich: Silbersubfluorid.
- — — 1927, 168, 97. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer: Potentiometrische Bestimmungen von Silber, Kupfer und Gold.
- München**, Bayerische Akademie der Wissenschaften, Mineralogisches Institut, 1927, 167, 75. H. Steinmetz, A. Hettich: Kristallographische Untersuchung des Silbersubfluorids.
- München**, Technische Hochschule, Anorganisches Laboratorium, 1927, 166, 16. Ad. Leber: Das System: Aluminium-Thorium.
- München**, Universität, Laboratorium für angew. Chemie, 1927, 168, 265. C. Wagner, W. Preiss: Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz.
- — — 1927, 168, 279. C. Wagner: Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure.
- Münster i. W.**, Westfälische Wilhelms-Universität, Chemisches Institut, 1927, 166, 113. R. Schenck, Th. Dingmann: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III.
- — — 1927, 166, 244. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks: Kristallisation einiger Oxyhydrate.
- — — 1927, 167, 254. R. Schenck: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen IV.
- — — 1927, 167, 315. R. Schenck: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen V.
- Odessa**, Technikum für angew. Chemie, Laboratorium d. anorg. Chemie, 1927, 167, 87. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky: Tripoljodsätze des Rubidiums und Goldes mit anderen Metallen.
- Seelze b. Hannover**, E. de Haen-A.-G., Wissenschaftliches Laboratorium, 1927, 168, 61. W. Bachmann, L. Maier: Zur Wertbestimmung von Adsorbentien.
- Sendai (Japan)**, Tohoku Imp. University, Research Inst. for Iron, Steel and other Metals, 1927, 167, 345. M. Kawakami: Die Mischungswärme von Metallen.
- — — 1927, 168, 56. K. Someya: Potentiometrische Bestimmung des Cers.

- Sofia**, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1927, 165, 237.
D. Balarew, R. Kaischew: Neuartige Mischkristalle V.
- — — 1927, 168, 154. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew: Neuartige Mischkristalle.
- — — 1927, 168, 292. D. Balarew: Neuartige Mischkristalle.
- — — 1927, 168, 297. P. N. Raikow: Neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen.
- Stuttgart**, Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie, 1927, 168, 129.
A. Simon, K. Kötschau, G. Buss: „Aktivität“ der bekanntesten Eisenquellen.
- — — 1927, 168, 203. E. Wilke-Dörfurt: Entstehung des Chilesalpeters.
- — — 1927, 168, 221. A. Simon, W. Neth: Filtrationserscheinungen.
- Stuttgart**, Technische Hochschule, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie, 1927, 168, 17. G. Grube, K. Schneider, Oberflächenveredlung der Metalle durch Diffusion. III. Diffusion von Wolfram in Eisen und Resistenzgrenzen der Eisen-Wolframlegierungen.
- Tokyo (Japan)**, Kaiserliche Tokyo-Universität, Laboratorium der anorganischen Chemie, 1927, 167, 145. S. Jimori: Bildung von Aquopentacyaneisensalz in der wäßrigen Lösung von Hexacyaneisenkomplexsalz und sukzessive Dissoziation letzteren Salzes.
- Trondhjem**, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie, 1927, 166, 219. E. Schreiner, E. B. Schreiner: Hydratation einwertiger Ionen.
- Tübingen**, Universität, Chemisches Laboratorium, 1927, 167, 21.
K. Fischbeck, E. Einecke: Elektrochemische Reduktion fester Elektroden.
- Turin**, R. Scuola d'Ingegneria, Laboratorio di Chimica, 1927, 166, 306.
M. Giua, E. Monath: Halogenoacylatoverbindungen des Titans (IV).
- Ujpestb. Budapest**, Forschungslaboratorium Tungsram der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G., 1927, 168, 349. E. Brody, Th. Millner: Konstitution des Silbersubfluorids.
- Wien**, Universität, I. Chemisches Laboratorium, 1927, 168, 33.
R. Wegscheider: Der Stoffbegriff und die Phasenregel.
- — — 1927, 168, 163. A. Klemenc, O. Kohl: Eigenschaften flüchtiger Hydride. Bildung einer Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ und das binäre System $\text{HCl}-\text{N}_2\text{O}$.
- Wien I**, Universität, Mineralogisches Institut, 1927, 168, 309. E. Dittler: Diffusion in Schichtkristallen.
- Wiesbaden**, Chemisches Laboratorium Fresenius, 1927, 166, 99.
L. Fresenius, H. Lederer: Die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer.
- Würzburg**, Universität, Chemisches Institut, 1927, 166, 31. W. Jander: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. II. Reaktionsgeschwindigkeiten exotherm verlaufender Umsetzungen.
- — — 1927, 168, 113. W. Jander: Reaktionen im festen Zustand. III. Heterogene Gleichgewichte bei Systemen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind.

Sachregister.

A.

- Abklüftungsgesetz d. Dialyse. H. Brintzinger, 168, 145, 150.
- Abschrecken v. Stahl; Einfl. a. d. Anlaßvorgänge. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
- Actinium. Verh. s. Umwandlungsprodd. L. Imre, 166, 1.
- Adsorbentien. Wertbest. durch Ermittlung d. Sorptions- u. Desorptionslinie. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
- Adsorption v. Alkalisalzen an Bariumsulfat u. v. FeCl_3 an NH_4Cl . D. Balarew, 168, 292.
- v. Ionen a. Filterfritten; Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- v. Kieselsäure (Silicagel) u. anderen Stoffen; Vf. z. schnellen Best. d. Sorptions- u. Desorptionskurve. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
- v. Luft u. anderen Gasen an Pulvern v. CuO , CeO_2 , PbSO_4 , SiO_2 usw. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- v. Wasserstoff in Kautschuk unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 168, 322.
- Adsorptionsgleichgewicht. Vf. u. App. z. Best. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
- Adsorptionsvolumen, spez., u. elektromotorisch wirksamer Raum. D. Reichinstein, 168, 189.
- Äthylalkohol. Anwdg. z. Red. v. Ruthenium-3-chlorid. H. Remy, Th. Wagner, 168, 1.
- Aktinium s. Actinium.
- Aktivität v. Eisenquellen; zeitl. Verlauf. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- v. Ionen, einwert. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Alkaliborate. Darst., Lösl., Entwässerung, Röntgenogramm, Konst. H. Menzel, 166, 63.
- Alkali-per-borate. Darst., Lösl., Verh. b. Erhitzen, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, 167, 193.
- Alkalien. Einw. a. Glas. O. K. Botwinkin, A. M. Tanchilewitsch, 168, 356.
- Alkalimetalle. Best., elektrolyt., nach Drossbach. H. Ginsberg, 167, 183.
- Altern. Einfl. a. d. Zähigkeit u. d. Leitverm. v. Hydrosolen. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- v. Mineralwässern a. Eisenquellen. ²²⁷A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- Aluminium. Best., maßanalyt.-potentiometr., m. Alkalihydroxyd. P. Drossbach, 166, 225.
- Einfl. a. d. magn. Uwp. v. Fe_3C . G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
- Erhitzungsline d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Legg., bin. m. Thorium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. A. Leber, 166, 16.
- Nachw. i. Gold. G. Tammann, A. Loebich, 168, 255.
- Aluminium-1-Barium-4-Hydro-3-arsenat-1-Hydrat. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Aluminium-3-chlorid. Verh. d. Anhydrids u. d. Hydrate geg. HCl . R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.

- Aluminium-3-fluorid.** Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Aluminium-3-fluorid-3 $\frac{1}{2}$ -Hydrat.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Aluminium-3-fluorid-2-Hydrat-2-Ammoniak.** Darst., Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Aluminium-3-hydroxyd.** Krist.-Formen; Röntgenogramme. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Aluminium-1-oxy-1-hydroxyd (Bauxit).** Röntgenogramm. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Aluminium-1-Natrium-2-Hydro-2-arsenat-0,5-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Verh. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- 2-Aluminium-3-sulfat.** Hydrate. F. Krauss, A. Fricke, 166, 170.
— Verh. s. Lsgg. gegen Alkalisilicatlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
- Aluminiumsulfat-27-Hydrat.** Entwässerungsstufen. F. Krauss, A. Fricke, 166, 170.
- 3-Aluminium-1-Thorium.** Darst., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. A. Leber, 166, 16.
- Amelsensäure.** Einw. a. Titan-4-chlorid. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
— Oxydation durch $\text{CrO}_4^{''}$ unter Bldg. v. Cr^{V} -verbb. C. Wagner, 168, 279.
- Ammoniak.** Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen v. W. durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
— Einw. a. Borate. H. Menzel, 166, 63.
— Katalyt. Verbrennung an alkal. Oberflächen. L. Andrussow, 166, 60.
— Raumbeanspruchung i. Berylliumhalogenid-Ammoniakaten. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Ammoniakate v. Beryllium, Quecksilber, Kupfer usw.** W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
— d. Halogenide v. Elementen d. 2. Gruppe d. per. Syst.; Bldgs.-wärme. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
— d. Halogenide v. Mn, Ni, Cu. Bldgs.-wärme. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
— v. Metallfluoriden; Darst., Dampfdrucke, Dichte. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Ammonium-1-borat.** Verss. z. Darst. H. Menzel, 166, 63.
- 2-Ammonium-4-borat-4-Hydrat.** Darst., Lösl. H. Menzel, 166, 63.
- Ammonium-5-borat-4-Hydrat.** Darst., Lösl., Konst. H. Menzel, 166, 63.
- Ammonium-per-borat- $\frac{1}{2}$ -Hydrat.** Darst., Lösl., Verh. b. Entwässern, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, J. Meckwitz, W. Kretzschmar, 167, 193.
- Ammoniumchlorid.** Mischkristst. m. FeCl_3 . D. Balarew, 168, 292.
— Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
- Ammoniumnitrat.** Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
- Ammoniumsulfat.** Einfl. a. d. Kristallform v. BaSO_4 . D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
- Analyse.** Best. v. Sulfiden i. Gläsern. H. Heinrichs, 166, 299.
— Nachw. v. Blei nach dem Tüpfelverf. N. A. Tananaeff 167, 81.
— Nachw. v. unedlen Beimengungen in Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
— Trenng. d. Eisens als Chlorid v. anderen Metallen durch Extraktion m. Äther. L. Imre, 166, 1.
- Anlassen v. gehärtetem Stahl.** A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
- Anlauffarben v. Metallen; Verh. unter d. Wirkg. v. Elektronen mittlerer Geschwindigkeit.** G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Anlaufprobe z. Nachw. v. unedlen Metallen i. Gold.** G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.

- Antimon.** Best., maßanalyt.-potentiometr. neben Zinn m. Cr^{II} -lsg. H. Brintzinger, F. Rodis, 166, 53.
- Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
 - Mischungswärme m. Zn. M. Kawakami, 167, 345.
 - Nachw. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Antimon-3-fluorid.** Ammoniakverbb., D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Antimon-3-fluorid-1-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Antimon-3-fluorid-2-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Antimon-3-fluorid-3-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Antimon-3-fluorid-4-Ammoniak.** Diss.-druck; Bldgs.-wärme. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Antimon-3-fluorid-6-Ammoniak.** Diss.-druck; Bldgs.-wärme. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Apparat z. Ausziehen u. z. Behandlung v. Salzen m. fl. Ammoniak.** W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- z. Best. v. het. Gleichgew. zw. Gas u. festen Stoffen unter Druck. W. Jander, 168, 113.
 - z. Best. d. Lichtdurchlässigkeit v. Silberspiegeln. J. Sawai, O. Morisawa, 168, 49.
 - z. Best. d. Litergew. v. reinem Stickstoff. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
 - z. Best. d. Mischungswärme v. Metallen. M. Kawakami, 167, 345.
 - z. Best. d. Sorptions- u. Desorptionslinie v. Absorbentien. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
 - z. Best. v. Sulfiden i. Silicaten (Gläsern). H. Heinrichs, 166, 299.
 - z. Best. d. Zähigkeit v. Quecksilber i. Metallkapillaren. G. Tammann, J. Hinnüber, 167, 230.
 - Bürette f. Mikrobestimmungen. W. Geilmann, R. Höltje, 167, 113.
 - Calorimeter, isothermes, f. hohe Tempp. A. Magnus, F. Oppenheimer, 168, 305.
 - z. Darst. d. Verb. $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ u. z. Best. d. Dampfdrucke i. Syst. $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$ u. ähnl. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
 - z. Elektroanalyse v. Alkalien nach Drossbach. H. Ginsberg, 167, 183.
 - z. Extraktion v. Lsgg. m. org. Flüss. L. Imre, 166, 1.
 - z. mikrochem. Maßanalyse. W. Geilmann, R. Höltje, 167, 113.
 - Tensieudiometer f. Überdruck. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
 - z. Trennen v. Kristallen u. Schmelze. A. Leber, 166, 16.
 - z. Untersuchung d. Filtrationserscheinungen durch Frittentiegel. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
 - z. Unters. d. Gleichgew. i. Syst. $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}_2$. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Arsen.** Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Arsen-1-Ammonium-3-Hydro-3-pyrogallolat-3-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Arsenatanion.** Komplexbldg. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 2-Arsen-1-Barium-6-Hydro-6-pyrogallolat-12-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Arsen-1-Cinchoninium-3-Hydro-3-pyrogallolat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Arsenit.** Rk.-mechanismus m. *Per*-Manganat i. schwefels. Lsg. J. Hol-luta, 168, 361.
- 2-Arsen-5-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst.: $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Arsen-1-Pyridinium-3-Hydro-3-pyrogallolat-1-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.

- Arsen-4-Hydro-3-pyrogallolat-5-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Arsen-1-Quecksilber-3-brenzkatechinat-1-Hydrat. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Arsensäure. Lösl. u. Gleichgew. i. Syst.: $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$; Komplexbldg. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Arsensäure-0,5-Hydrat. Lösl. i. Syst.: $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Arsen-1-Strychninum-3-Hydro-3-pyrogallolat-2-Hydrat. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Asche, vulkanische. Verwendbarkeit z. Herst. v. hydraul. Mörtel. H. Brintzinger, W. Brintzinger, 168, 93.
Assoziation v. Wasser; Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
Atomgewicht v. Stickstoff a. Gasdichtemess. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
 — v. Stickstoff nach physiko-chem. Best. E. Moles, 167, 40.
Atomgewichtsbestimmungen, physiko-chemische v. Stickstoff, Genauigkeitsgrenzen. E. Moles, 167, 40.
Atomgewichtstabelle der Deutschen Atomgewichts-Kommission 1927, 168, 369.
Austenit. Umwandlg. b. Anlassen v. gehärt. Stahl. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
Oxo-Austenit (= Mischkrist. v. Fe, C u. O); Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, 167, 254.
 — Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff — Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.

B.

- Bakterien.** Anwdg. z. Nachw. v. unedlen Mett. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
Barium. Best., maßanalyt.-mikrochem. u. Trenng. v. Calcium. W. Geilmann, R. Hölte, 167, 128.
Bariumbromid. Lösl. i. Bromwasserstoffsäure; Vertlg. v. BaBr_2 zw. BaBr_2 u. Lsg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
Bariumcarbonat. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$. W. Jander, 168, 113.
 — Rk.-geschw. d. Umsetzung m. WO_3 zu BaWO_4 im festen Zustand. W. Jander, 166, 31.
Barium-meta-silicat. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$. W. Jander, 168, 113.
Bariumsulfat. Mischkristst. m. Alkalisalzen. D. Balarew, 168, 292.
 — Mischkristst. m. KMnO_4 . D. Balarew, R. Kaischew, 167, 237.
 — Mischkristst. m. KMnO_4 u. anderen Salzen; Kristallformen, Polymorphie, Lösl. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
Bariumwolframat. Rk.-geschw. d. Bldg. a. festem BaCO_3 u. WO_3 . W. Jander, 166, 31.
Benzidinreaktion d. Mineralwässer; Fe⁺⁺ als Ursache d. Rk. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
 — v. Wässern d. Eisenquellen. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
Beryllium-2-bromid-4-Ammoniak. Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
Berylliumchlorid-4-Ammoniak. Bldgs.- u. Lsgs.-wärme; D., Mol.-vol. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
Beryllium-2-fluorid-1-Ammoniak. Darst., Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Beryllium-2-hydroxyd. Krist. Formen; Röntgeninterferenzen, D., Lösl. i. Lauge. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
Beryllium-2-jodid-4-Ammoniak. Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
Berylliumoxyd. Röntgenogramm. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
Bildungswärme s. Wärmetönung d. Bldg.

- Binnendruck.** Bez. z. $c_p - c_v$ v. Flüssigkeiten. W. Herz, 166, 155.
- Blei.** Mischungswärme m. Bi, Cd, Sn od. Zn. M. Kawakami, 167, 345.
 — Nachw. nach d. Tüpfelverf. N. A. Tananaeff, 167, 81.
 — Schmelzwärme. A. Magnus, F. Oppenheimer, 168, 305.
- Bleibromid.** Zers. durch Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Bleichlorid.** Zers. durch Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Blei-2-jodid.** Verb. m. Zinn-2-jodid. N. A. Tananaeff, J. Tananaeff, 167, 341.
- Blei-1-oxyd.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. Ag_2SO_4 i. festen Zustand. W. Jander, 166, 31.
 — Reduktion, elektrochem. a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- 3-Blei-4-oxyd.** Reduktion, elektrochem., a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Bleisulfat.** D., Adsorptionsverm. f. Gase. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
 — Rk.-geschw. d. Bldg. a. festem $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}$. W. Jander, 166, 31.
- Bor.** Einfl. a. d. magn. Uwp. v. Fe_3C . G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
 — Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Borate** v. Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium; Darst., Lösl., Entwässerung, Röntgenogramm, Konst. H. Menzel, 166, 63.
- Per-Borate** d. Alkalimetalle; Darst., Lösl., Verh. b. Erhitzen, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, 167, 193.
- Poly-Borate** v. Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium; Darst., Lösl., Entwässerung, Röntgenogramm, Konst. H. Menzel, 166, 63.
- Brenzkatechin.** Komplexverbb. m. Arsensäure. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Brom.** Best., maßanalyt., m. Hg_2^{++} u. Adsorptionsindikator. R. Burstein, 168, 325.
- Bromwasserstoff.** Hydratation d. Ionen. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
 — Verb. m. Chlorwasserstoff; Dampfdrucke d. bin. Syst. HCl-HBr . A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Bromwasserstoffsäure.** Einfl. a. d. Lösl. v. Bariumbromid u. a. d. Vertlg. v. RaBr_2 zw. BaBr_2 u. Lsg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Buttersäure.** Einw. a. TiCl_4 . M. Giua, E. Monath, 166, 306.

C.

- Cadmium.** Mischungswärme m. Bi, Pb, Sn od. Zn. M. Kawakami, 167, 345.
- Cadmiumcarbonat.** Diss.-drucke. W. Jander, 168, 113.
- Cadmium-1-Hydrazinium-2-sulfit.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Cadmiumjodid.** Tripelsalz m. Rb- u. Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Cadmiumjodid-1-Pyridin.** D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Cadmiumjodid-2-Pyridin.** D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Cadmiumjodid-3-Pyridin.** D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Cadmiumjodid-6-Pyridin.** D., Mol.-raum. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Cadmiumnitrit-2-Hydrazin.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Cadmiumoxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. $\text{CdO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CdCO}_3$. W. Jander, 168, 113.
- Cadmiumsulfid-1-Hydrazin.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Calcium.** Best., maßanalyt.-mikrochem. u. Trenng. v. Barium. W. Geilmann, R. Höltje, 167, 128.
 — Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.

- Calciumcarbonat.** Einfl. v. W. a. d. Festigkeit d. gepreßten Pulvers nach Erhitzen. B. Garre, 167, 77.
- Calorimeter** z. Best. d. Mischungswärme v. Metallen. M. Kawakami, 167, 345.
- f. hohe Tempp. A. Magnus, F. Oppenheimer, 168, 305.
- Cementit** s. 3-Eisen-1-carbid.
- Cement.** Erhärtung m. org. Flüssigkeiten. B. Garre, 167, 77.
- Cer.** Best., maßanalyt.-potentiometr., m. Wismutat u. Ferrosulfat. K. Somaya, 168, 56.
- Cer-4-hydroxyd-sol.** Gallertbldg. W. Biltz, 168, 96.
- Zähigkeit u. el. Leitverm. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Cer-2-oxyd.** D., Adsorptionsverm. f. Luft u. and. Gase. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- 2-Cer-3-sulfat.** D., Adsorptionsverm. f. Gase. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- Chilesalpeter.** Theorie d. Entstehung. E. Wilke-Dörfurt, 168, 203.
- Chlor-Brom-2-wasserstoff.** Darst., Dampfdrucke, Bldgs.-wärme. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Chlorosäuren** v. Zinn, Eisen u. Chrom; Synthese. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chlorwasserstoff-Dampfdruck** s. Gemische m. 2-Stickstoff-1-oxyd. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Hydratation d. Ionen. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Verb. m. Bromwasserstoff; Dampfdrucke d. bin. Syst. HCl-HBr. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Verbb. m. d. Chloriden v. Zinn, Eisen, Chrom. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chlorwasserstoffsäure.** Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen v. W. durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- 3-Chrom-2-carbid.** Verh. b. kathod. Reduktion. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Chrom-2-chlorid.** Anwdg. z. maßanalyt.-potentiometr. Best. v. Ag, Cu, Au u. Hg. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
- Chrom-1-oxy-3-chlorid (Cr^{VI}).** Rk. mit J', Rolle als Zwischenstufe b. d. Red v. CrO₄²⁻ m. Fe²⁺. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- Chrom-3-chlorid-6-Hydrat (grün).** Verh. geg. HCl; Bldg. v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chrom-3-chlorid-6-Hydrat (violett).** Verh. geg. HCl. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chrom-1-Hydro-4-chlorid-6,5-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chrom-2-Hydro-5-chlorid-8,5-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Chrom-3-Hydro-6-chlorid-10,5-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- 2-Chrom-6-fluorid-6-Hydrat.** D., Mol.-vol. E. Birk, 166, 284.
- 2-Chrom-6-fluorid-6(-7)-Hydrat.** D., Mol.-vol., Polymorphie, Konst. E. Birk, 166, 284.
- 2-Chrom-6-fluorid-8-Hydrat.** D., Mol.-vol. E. Birk, 166, 284.
- 2-Chrom-6-fluorid-10-Hydrat.** D., Mol.-vol. E. Birk, 166, 284.
- Chrom-3-hydroxyd.** Röntgenogramm. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Chromite.** Herst. durch Erhitzung. Verh. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Chrom-1-Kallum-5-Hydro-3-arsenat-7(n)-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Chrom-1-Natrium-2-Hydro-2-arsenat-1-Hydrat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Chrom-1-nitrid.** Verh. a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Verh. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Chromsäure.** Bldg. b. kathod. Polarisation pulverförm. Chromverbb. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.

Chromsäure. Einw. a. Oxal-, Milch-, Ameisen-, Wein- u. Rhodanwasserstoffsäure unter Bldg. von Cr^{V} -verbb. C. Wagner, 168, 279.

— Rk.-geschw. d. Red. durch HJ bei Induktion m. Fe^{II} . C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.

2-Chrom-3-sulfid. Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.

Chromverbindungen (Cr^{V}). Nachw. b. Oxydationen mit Chromsäure. C. Wagner, 168, 279.

— ihre Rolle b. d. Rk. zw. CrO_4^{II} u. J^{I} m. Fe^{II} als Induktor. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.

D.

Dampfdruck v. Eisen-1-sulfat. E. Greulich, 168, 197.

— d. Gemische v. HCl m. HBr u. v. HCl m. N_2O . A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.

Dialyse. Abklingungsgesetz. H. Brintzinger, 168, 145, 150.

— Verlauf u. Geschw. als Funktion der „spez. Oberfläche“. H. Brintzinger, 168, 145.

Dichte v. Berylliumhalogenid-Ammoniakaten u. Cadmiumjodid-Pyridinverbb. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.

— v. Eisen-3-Kalium-6-cyanid. S. Jimori, 167, 145.

— d. Fluoride v. Co^{III} u. Cr^{III} . E. Birk, 166, 284.

— v. Fluoriden, Fluoridhydraten u. Fluorid-Ammoniakaten. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.

— d. Hydroxyde v. Be u. Zn. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.

— v. Kupfer-2-chlorid u. s. Gemischen m. Kupfer-1-chlorid. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.

— v. Kupferoxyd, Cer-2-oxyd, Silicium-2-oxyd, Kaliumchlorid, Bleisulfat, Cersulfat nach versch. Vorbehandlg. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.

— v. Mischkristst. v. Cu_2S m. FeS . P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.

— v. Sauerstoff u. Stickstoff. E. Moles, 167, 40.

— v. 2-Silber-1-fluorid. A. Hettich, 167, 67.

— v. Stickstoff. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.

Diffusion. Einfl. a. d. Rk.-geschw. exothermer Rkk. zw. festen Stoffen. W. Jander, 166, 31.

— v. festen, nicht mischbaren Salzen ineinander ($\text{AgJ}-\text{Cu}_2\text{S}$ u. $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CuJ}$). C. Tubandt, W. Jost, 166, 27.

— i. Schichtkristallen. E. Dittler, 168, 309.

— v. Wolfram i. Eisen. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.

Diffusionskoeffizient. Bez. z. „Atomzahl“. E. N. Gapon, 168, 125.

— v. Wolfram i. Eisen. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.

Dissoziation. Einfl. a. d. eutekt. Gefrierpunktserniedrigung i. bin. Systst. m. Verbindungsldg. F. Kordes, 168, 177.

Dissoziationsdruck v. Eisen-1-sulfat. E. Greulich, 168, 197.

— v. Fluorid-Ammoniakaten. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.

— v. Kupfer-2-chlorid u. s. Gemischen m. Kupfer-1-chlorid. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.

Dissoziationswärme s. Wärmetönung d. Dissoziation.

Doppelsalze. Stabilität gegenüber d. Einzelsalzen. W. Biltz, 166, 275.

Druck. Einfl. a. d. Zähigkeit v. W. u. Lsgg. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.

Druck, innerer v. Lsgg.; Einfl. a. d. Zähigkeit. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.

E.

Einwirkungsgrenzen d. Wolfram-Eisenlegg. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.

Eisen. Änderung d. Kristallitenorientierung b. Walzen. G. Tammann, A. Heinzel, 167, 173.

- Eisen. Best., maßanalyt.-potentiometr. m. Alkalihydroxyd. P. Drossbach, 166, 225.
- Diffusion v. Wolfram i. —; Kleingef. u. Einwirkungsgrenze d. Legg. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.
 - Erhitzungslinien s. Gemische m. S, Se, Te, P, As, Sb, Ca, Zn, Al, Sn, B, Si, C u. W. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
 - Gleichgew., het., m. s. Oxyden u. d. Kohlenoxyden; Einfl. v. MgO usw. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
 - Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
 - Gleichgew., het. i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, 167, 254.
 - Legg., bin. m. Kohle; Abhäng. d. Eigenschaften v. d. Zusammensetzung. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
 - Legg., bin. m. Kohlenstoff; Anlaßvorgänge v. gehärtetem Stahl. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
 - Magnetische Umwandlung. F. Wever, 168, 327.
 - Nachw. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
 - Trenng. v. Metallen durch Extraktion d. Chloridlsgg. m. Äther. L. Imre, 166, 1.
 - Zustandsdiagramm d. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- 6-Eisen-3-oxy-4-arsenat-30-Hydrat (Fe^{III}).** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 2-Eisen-3-Barium-6-Hydro-6-arsenat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 3-Eisen-1-carbid.** Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, 167, 254.
 - Magnet. Umwandlg., Zerfall, Umwandlg.-wärme u. -volumenänderung; Einfl. v. Fremdstoffen a. d. Uwp. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
 - Rk. m. Eisenoxyden. R. Schenck, 167, 254.
- Eisen-2-Hydro-2-carbonat (Fe^{II}).** „Ursache d. Aktivität“ v. Eisenquellen. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- Eisen-3-chlorid.** Adsorption u. Mischkristallbldg. m. NH₄Cl. D. Balarew, 168, 292.
- Verh. s. Lsgg. gegen Alkalisilicatlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
- Eisen-3-chlorid-Hydrate.** Verh. geg. Chlorwasserstoff; Bldg. v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Eisen-1-Hydro-4-chlorid-2(3)-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer 166, 190.
- Eisen-2-Hydro-5-chlorid-5,5-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Eisen-3-Hydro-6-chlorid-7-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- 2-Eisen-3-Hydro-9-chlorid-9-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- 2-Eisen-5-Hydro-11-chlorid-6-Hydrat.** R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Eisenchromit.** Verh. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Eisen-2-fluorid.** Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Eisen-2-fluorid-1-Hydrat.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Eisen-2-fluorid-1-Hydrat-1-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Eisen-2-fluorid-1-Hydrat-5-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Eisen-3-hydroxyd-sol.** Zähigkeit, el. Leitverm., Gallertbldg. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Eisenionen (Fe^{II}).** Ursache d. „Aktivität“ v. Eisenquellen. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- als Ursache d. katalyt. Wirkung d. Mineralwässer auf die Benzidinrk. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
- Eisen-1-Kalium-2-Hydro-2-arsenat.** A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Eisen-3-Kalium-6-cyanid.** Kristallhabitus, D.; Verh. s. Lsgg. i. Licht u. gegen SS.; Bldg. v. Prusso- u. Prussi-verbb. S. Jimori, 167, 145.
- Eisen-4-Kalium-6-cyanid.** Absorptionsspektrum, Oxydationspot. d. Lsgg. u. s. zeitl. Änderung; Umwandlg. i. Prussiverbb. S. Jimori 167, 145.
- Eisen-2-Kalium-5-cyanid-Hydrat (Fe^{III}).** Bldg. a. Eisen-3-Kalium-6-cyanid durch Licht od. SS. S. Jimori, 167, 145.

- Eisen-3-Kalium-5-cyanid-Hydrat** (Fe^{III}). Bldg. a. Eisen-3-Kalium-6-cyanid. S. Jimori, 167, 145.
- Eisen-1-Natrium-2-Hydro-2-arsenat-1-Hydrat**. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Eisen-1-oxyd**. Gleichgew. m. Eisen u. anderen Eisenoxyden i. Ggw. v. CO u. CO_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
— Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
- 2-Eisen-3-oxyd**. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4$. E. Greulich, 168, 197.
— Red. durch Kohlen-1-oxyd; Einfl. v. MgO. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
— Verb. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- 3-Eisen-4-oxyd**. Gleichgew. m. CO u. CO_2 ; Bldg. v. Mischkrist. m. FeO (Wüstit); Einfl. v. MgO a. d. Reduktion. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
— Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
— Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
— Rk. m. 3-Eisen-1-carbid. R. Schenck, 167, 254.
- Eisenquellen**. „Aktivität“ u. deren zeitl. Änderung. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- Eisen-1-sulfat**. Darst., Therm. Zerfall, Diss.-wärme. E. Greulich, 168, 197.
— Induktor d. Rk. zw. CrO_4^{2-} u. J^- . C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- Eisen-1-sulfid**. Legg. m. 2-Kupfer-1-sulfid; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Bldg. v. Haarkupfer. P. P. Fedotieff D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- Elektroanalyse**. Best. v. Alkalimetallen nach Drossbach. H. Ginsberg, 167, 183.
- Elektroden, feste**. Kathod. Polarisation. K. Fischbeck; E. Einecke 167, 21.
- Elektrolyse** v. Silberfluoridlegg. unter Bldg. v. Ag_2F . A. Hettich, 167, 67.
- Elektrolyte**. Bezz. d. eutekt. Gefrierpunktserniedrigung d. Kompp. i. bin. Systst. E. Kordes, 167, 97.
- Elektromotorisch wirksamer Raum** u. spez. Adsorptionsvol. D. Reichinstein, 168, 189.
- Elektronen mittlerer Geschwindigkeit**; Einw. a. Anlauffarben v. Metallen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Element Nr. 61**. Entdeckungsgeschichte, W. A. Noyes, 168, 264.
- Element, galvanisches**. Bez. zw. spez. Adsorptionsraum u. elektromotorisch wirksamen Raum. D. Reichinstein, 168, 189.
— m. Wasserstoffelektrode; Einfl. v. Neutralsalzen a. d. Potential. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
- Erbärtung** v. Cement m. org. Flüssigkeiten. B. Garre, 167, 77.
- Erhitzungslinien** v. gehärtetem Stahl. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
— d. Gemische v. Eisen m. S, Se, Te, P, As, Sb, Ca, Zn, Al, Sn, B, Si, C u. W. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Erstarrungsfläche** v. Gold-Nickel-Palladiumlegg. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- Erstarrungslinie** d. Aluminium-Thoriumlegg. A. Leber, 166, 16.
— d. Kupfer-1-chlorid-Kupfer-2-chlorid-schmelzen. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.
— d. 2-Kupfer-1-sulfid-Eisen-1-sulfid-schmelzen. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- Essigsäure**. Einw. a. Titan-4-bromid. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
- Eutektische Gefrierpunktserniedrigung**. i. bin. Gemischen, deren Kompp. Verbb. bilden. E. Kordes, 168, 177.
- Explosivstoffe**. Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzrkk. W. Biltz, 166, 275.

F.

- Feldspat**. Verb. geg. W. u. CO_2 b. Erhitzen u. unter Druck. O. K. Botwinkin, 167, 190.
- Oxo-Ferrit**. (= Mischkristst. v. Eisen m. FeO); Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.

- Oxo-Ferrit.** Gleichgew. i. System: Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- Feste Stoffe.** Rkk. b. höheren Temp. W. Jander, 168, 113.
- Rk.-geschw. ihrer exothermen Umsetzg. W. Jander, 166, 31.
- Filter** a. Glas-, Quarz-, Porzellanfritten; Verh. b. d. Filtration von W. u. Lsgg. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Filtration** v. Wasser u. Lsgg. durch Fritten v. Glas, Quarz, Porzellan, Platin sowie durch Filter. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Flüssigkeiten, organische.** Bezz. zw. c_p — c_v u. anderen phys. Eigenschaften. W. Herz, 166, 155.
- Fluor.** Bldg. b. Zerfall v. Ag_2F . A. Hettich, 167, 67.
- Fluoride** v. Metallen; Ammoniakate ders.; Diss.-druck, Dichte. W. Biltz E. Rahlfs, 166, 351.
- Frittentiegel** v. Glas, Quarz, Porzellan; Verh. b. Filtration v. W. u. Lsgg. A. Simon, W. Neth, 168, 221.

G.

- Gallerte** v. Cerhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Cr}(\text{OH})_3$. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- v. Cer-4-hydroxyd. W. Biltz, 168, 96.
- Gefrierpunktserniedrigung, eutektische** i. binären Gemischen. E. Kordes, 167, 97.
- i. bin. Gemischen, deren Kompp. Verbb. bilden. E. Kordes, 168, 177.
- Gefrierpunktserniedrigung, molare.** Bez. z. mol. Siedepunktserhöhung u. z. Schmelz- u. Verdampfungswärme. W. Herz, 168, 86.
- Gelatinesol.** Zähigkeit u. el. Leitverm. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Gewicht** v. Pulvern; Red. auf Vak. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- Gläser.** Alkali- und Säurebeständigkeit in Abhängigkeit v. d. H⁺-konz. O. K. Botwinkin, A. M. Tanchilewitsch, 168, 356.
- Best. v. Sulfiden i. ihnen. H. Heinrichs, 166, 299.
- Glasfrittentiegel.** Verh. b. Filtration v. W. u. Lsgg. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Gleichgewicht, heterogenes** d. Aluminium-Thoriumlegg. A. Leber, 166, 16.
- d. Dissoziation v. Eisen-I-sulfat. E. Greulich, 168, 197.
- zw. Eisen, seinen Oxyden u. d. Kohlenstoffoxyden. Zustandsdiagramm d. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- d. Gold-Nickel-Palladiumlegg. m. ihren Schmelzen. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- d. Kupfer-I-chlorid-Kupfer-2-chlorid-Gemische m. ihren Schmelzen. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.
- d. 2-Kupfer-I-sulfid-Eisen-I-sulfidlegg.; Erstarrungsdiagramm; Haarkupferbldg. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- zw. Radium-Bariumbromid u. s. Lsgg.; Vertlg. d. Ra zw. d. Bariumbromid u. d. Lsg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. Zustandsdiagramm. R. Schenck, 167, 315.
- i. Syst. $\text{Fe-O}_2\text{-C}$. R. Schenck u. a., 167, 254.
- i. Syst.: $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Löslichkeitsisotherme. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- i. Systst. aus festen Stoffen, die Gase entwickeln ($\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ u. $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$). W. Jander, 168, 113.
- Gold.** Best., maßanalyt.-potentiometr. m. CrCl_2 -lsg., allein, neben Cu, Ag, Hg oder neben anderen Elementen. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
- Einfl. a. d. Zähigkeit v. Quecksilber. G. Tammann, J. Hinnüber, 167, 230.
- Legg., bin., m. Nickel od. Palladium; Erstarrungs- u. Umwandlungsdiagramm. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.]

- Gold. Legg., tern., m. Nickel u. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- Nachw. v. unedlen Metallen darin durch Anlaufprobe, Bakterien, Joddampf od. Fällung v. RaF. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- 4-Gold- $\frac{1}{2}$ -Cadmium-4-Rubidium-11-jodid (Au^I , Au^{II}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 4-Gold-2-Cadmium-8-Rubidium-22-jodid (Au^I , Au^{III}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Gold-1-jodid. Tripelsalze m. Rubidium- u. anderen Metalljodiden. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 4-Gold-1-Kupfer-4-Rubidium-11-jodid (Au^I , Au^{II} , Cu^I). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 3-Gold-4-Quecksilber-9-Rubidium-22-jodid (Au^I , Au^{III} , Hg^{II}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 4-Gold-1-Silber-4-Rubidium-11-jodid (Au^I , Au^{III}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Gold-1-Thallium-2-Rubidium-8-jodid (Au^{III} , Tl^{III}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 3-Gold-9-Zink-16-Rubidium-44-jodid (Au^I , Au^{II}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 4-Gold- $\frac{1}{2}$ -Zink-4-Rubidium-11-jodid (Au^I , Au^{II}). E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Graphitsäure. Natur des daraus entstehenden Kohlenstoffs. O. Ruff, P. Mautner, F. Ebert, 167, 185.

H.

- Haarkupfer. Bldg. i. Kupferstein. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- Härte d. Platin-Silberlegg. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
- Hydratation v. Ionen; Berechnung aus d. Ionenbeweglichkeit. E. N. Gapon, 168, 125.
- v. Ionen (H^+ , Cl^- , Br^- , J^-). E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Hydrazin. Verbb. m. Metallsulfiten u. -nitriten. G. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Hydride, flüchtige. Bldg. v. Molekularverbb. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Hydrosol v. Cer-4-hydroxyd; Gallertbldg. W. Biltz, 168, 96.
- v. Thorium-, Cer-, Eisenhydroxyd; Änderung v. Zähigkeit u. Leitverm. b. Altern. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Hydroxyde v. Beryllium, Zink, Aluminium, Magnesium; versch. krist. Formen; Röntgeninterferenzen. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Hydroxylon. Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Hydratation. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.

I. J.

- Illinium. Entdeckungsgeschichte. W. A. Noyes, 168, 264.
- Induktion d. Rk. zw. Chromsäure u. Jodid durch Ferrosalz. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- Jod. Einfl. a. d. Düngewirkung v. Chilesalpeter. E. Wilke-Dörfurt, 168, 203.
- Joddampf. Anwdg. z. Nachw. v. unedlen Metallen i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Jodid. Rk.-geschw. d. Oxydation durch $\text{CrO}_4^{''}$ bei Induktion m. $\text{Fe}^{''}$. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- Tripeljodide v. Rb, Au u. anderen Metallen. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Jodwasserstoff. Hydratation d. Ionen. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Rk.-geschw. d. Oxydation durch $\text{CrO}_4^{''}$ bei Induktion m. $\text{Fe}^{''}$. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.

- Ionen, einwertige. Hydratation. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
 Ionenadsorption an Fritten; Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
 Ionenbeweglichkeit. Bez. z. „Atomzahl“. E. N. Gapon, 168, 125.
 Ionenreibung v. Kaliumsalzen; Einfl. d. Druckes u. d. Temp. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
 Isomorphie v. Radium- u. Bariumbromid; Einfl. a. d. frakt. Krist. ihrer Gemische. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
 Isothermen d. Lösl. v. Bariumbromid i. bromwasserstoffs. Lsgg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.

K.

- Kallum. Best., elektrolyt., nach Drossbach. H. Ginsberg, 167, 183.
 — Einw. d. Dampfes auf Kohlenstoff. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
 — Mischungswärme m. Na oder Hg. M. Kawakami, 167, 345.
 2-Kallum-2-per-borat. H. Menzel, J. Meckwitz, W. Kretzschmar, 167, 193.
 Kallum-1-borat- α -Hydrat. H. Menzel, 166, 63.
 Kalium-5-borat-4-Hydrat. Darst., Lösl., Entwäss., Konst. H. Menzel, 166, 63.
 2-Kallum-4-borat-8-Hydrat. Darst., Entwäss., Konst. H. Menzel, 166, 63.
 2-Kallum-1-Hydro-5-borat-2-Hydrat. H. Menzel, 166, 63.
 Kallum-per-borat- $\frac{1}{2}$ -Hydrat. Darst., Lösl., Verh. b. Entwässern, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, J. Meckwitz, W. Kretzschmar, 167, 193.
 Kaliumbromid. Einfl. a. d. Potential d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
 — Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
 Kallumcarbonat. Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
 Kallumchlorid. D., Adsorptionsverm. f. Gase. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
 — Einfl. a. d. Pot. d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
 — Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
 Kallumjodid. Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
 Kalium-per-manganat. Mischkristst. m. Bariumsulfat. D. Balarew, R. Kaischew, 167, 237.
 Kaliumnitrat. Zähigkeit d. Lsgg.; Bez. z. Zähigkeit v. W. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
 Kaliumsulfat. Einfl. a. d. Kristallisation v. BaSO_4 . D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
 Kapillarwirkungen b. Filtration v. W. u. Lsgg. durch Frittentiegel. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
 Katalyse durch Mineralwässer; die Benzidin- H_2O_2 -reaktion d. Wässer. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
 — d. Verbrennung v. Ammoniak an alkalischen Oberflächen. L. Andrussow, 166, 60.
 Kautschuk. Aufnahme v. Wasserstoff unter Druck u. Verh. nach Druckerniedrigung. G. Tammann, K. Bochow, 168, 322.
 Kieselsäure. Einfl. v. W. a. d. Festigkeit d. gepreßten Pulvers nach Erhitzen. B. Garre, 167, 77, s. auch Siliciumhydroxyd.
 Kleingefüge v. Aluminium-Thoriumlegg. A. Leber, 166, 16.
 — v. Gold-Nickel-Palladiumlegg. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
 — d. 2-Kupfer-1-sulfid-Eisen-1-sulfid-legg. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
 — v. Platin-Silberlegg. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
 Kobaltchlorid. Konst. s. Lsgg. i. W. u. Pyridin. A. Hantzsch, 166, 237.
 Kobaltfluorid. Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
 Kobaltfluorid-4-Hydrat. D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
 2-Kobalt-6-fluorid-7-Hydrat. Darst., D., Verh., Konst. E. Birk, 166, 284.
 Kobalt-2-fluorid-1-Hydrat-1-Ammoniak. Diss.-druck; Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.

- Kobalt-2-fluorid-1-Hydrat-5-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Kobalthalogenide.** Konst. ihrer Lsgg.; Deutung d. Farbänderung. A. Hantzsch, 166, 237.
- Kobalt-1-Hydrazinium-2-sulfit- $\frac{1}{3}$ -Hydrat.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Kobalt-2-Hydrazinium-2-sulfit-2-Hydrat.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- 2-Kobaltnitrit-3-Hydrazin.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Kobaltsulfit-2-Hydrazin-1-Hydrat.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- 2-Kobaltsulfit-1-Hydrazin-3-Hydrat.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- 5-Kobaltsulfit-9-Hydrazin-6-Hydrat.** P. Ray, B. K. Goswami, 168, 329.
- Kohlen-1-oxyd.** Einw. a. Eisenoxyde; Gleichgew. i. Syst.: Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Gleichgew. i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- Verh. geg. Eisen u. s. Oxyde; Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
- Kohlen-2-oxyd.** Einfl. a. d. Zustandsänderung v. Silberspiegeln b. Erhitzen. J. Sawai, O. Morisawa, 168, 49.
- Einw. a. Eisen u. s. Oxyde; Gleichgew. i. Syst.: Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Einw. a. Orthoklas unter Druck. O. K. Botwinkin, 167, 190.
- Gleichgew., het., i. d. Systst.: $\text{CdO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CdCO}_3$ u. $\text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$. W. Jander, 168, 113.
- Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- Kohlenstoff.** Auftreten als Phase i. Gleichgew. d. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
- Einw. a. d. Carbonate d. Alkalimetalle u. auf diese selbst. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
- Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 116, 113.
- Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
- Legg., bin., m. Eisen; Abhängigkeit d. Eigenschaften v. d. Zusammensetzg. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
- Legg., bin., m. Eisen; Anlaßvorgänge i. gehärtetem Stabl. A. Merz, C. Plannenschmidt, 167, 241.
- Zustandsdiagramm d. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- Kohlenstoff, amorph.** Bezz. z. Graphit; Adsorptionsverm. O. Ruff, P. Mautner, F. Ebert, 167, 185.
- Kohlenstoff (Graphit).** Bez. z. Kohlenstoff, amorph.; Adsorptionsverm. O. Ruff, P. Mautner, F. Ebert, 167, 185.
- Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Kohlenstoffatom, tetraedrisches, i. Pentaerythrit.** A. Schleede, E. Schneider, 168, 313.
- Kolloidlösung** v. Cer-4-hydroxyd; Gallertbldg. W. Biltz, 168, 96.
- v. Silberjodid; Filtration durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- v. Thorium-, Cer-, Eisenhydroxyd usw.; Änderung v. Zähigkeit u. Leitverm. b. Altern. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Komplexbildung** d. Arsenatanions. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Komplexsalze.** Stabilität gegenüber d. Einzelsalzen. W. Biltz, 166, 275.
- Komplexverbindungen** v. Goldjodid m. Rubidiumjodid u. anderen Metalljodiden. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Komponente.** Definition f. d. Phasenregel. R. Wegscheider, 168, 33.
- Kompressibilität** v. Sauerstoff u. Stickstoff. E. Moles, 167, 40.
- v. Stickstoff. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
- Konstitution** v. Boraten d. Li, Na, K, NH_4 . H. Menzel, 166, 63.
- d. Per-Borate. H. Menzel, 167, 193.
- d. Fluoride v. Co^{III} u. Cr^{III} . E. Birk, 166, 284.
- v. Kobalthalogenidlsgg. Deutung d. Farbänderung. A. Hantzsch, 166, 237.

- Konstitution v. 2-Silber-1-fluorid.** A. Hettich, 167, 67.
 — v. 2-Silber-1-fluorid. E. Brody, Th. Millner, 168, 349.
 — v. Wasserstoff-per-oxyd. P. N. Raikow, 168, 297.
 — d. Zirkoniumsalze. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
Kristalle aus Schichten; Diffusion in ihnen. E. Dittler, 168, 309.
Kristallform v. Bariumsulfat. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
 — v. Eisen-3-Kalium-6-Cyanid. S. Jimori, 167, 145.
 — v. Pentaerythrit. A. Schleede, E. Schneider, 168, 313.
 — v. 2-Silber-1-fluorid. A. Hettich, 167, 67.
Kristallgefüge v. Eisen; Änderung b. Walzen. G. Tammann, A. Heinzel, 167, 173.
Kristallgitterenergie v. 2-Silber-1-fluorid. E. Brody, Th. Millner, 168, 349.
Kristallgitterweiterung v. Metallfluoriden durch Wasser zur Erzielung einer Addition v. Ammoniak. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Kristallisation, fraktionierte, radioaktiver Stoffe; Verteilg. v. Ra zw. festem Bariumbromid u. dessen Lsg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
Kristallite v. Eisen; Änderung ihrer Anordnung b. Walzen. G. Tammann, A. Heinzel, 167, 173.
Kristallstruktur v. Pentaerythrit. A. Schleede, E. Schneider, 168, 313.
Kritische Daten. Bez. z. $c_p - c_v$ v. Flüssigkeiten. W. Herz, 166, 155.
Kupfer. Best., maßanalyt.-potentiometr., m. CrCl_2 -Lsg., allein od. neben Au, Ag, Hg od. neben anderen Elementen. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
 — Bldg. v. Haarkupfer i. Kupferstein ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ -gemischen). P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
 — Legg., bin. m. Silicium; Leitverm., elektr., Zugfestigkeit, Reckung. W. Geiss, I. A. M. van Liempt, 168, 31.
Kupfer-2-bromid-Ammoniakate. Bldgs.-wärme. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
Kupfer-1-chlorid. Erstarrungsdiagramm d. Gemische m. Kupfer-2-chlorid; Diss.-druck u. D. d. Gemische. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.
Kupfer-2-chlorid. Erstarrungsdiagramm, D. u. Diss.-druck d. Gemische m. Kupfer-1-chlorid. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.
Kupfer-2-chlorid-Ammoniakate. Bldgs.-wärme. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
Kupferchromit (Cu^{I}). Verh. b. kathod. Polarisation. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
Kupfer-2-fluorid. Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Kupfer-2-fluorid-5-Ammoniak. Darst., Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Kupfer-2-fluorid-2-Hydrat. D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Kupferhalogenide. Verh. geg. Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
Kupfer-1-jodid. Diffusion i. 2-Silber-1-sulfid i. festem Zustand. C. Tumbandt, W. Jost, 166, 27.
 — Tripelsalz m. Rb- u. Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
Kupfer-1-oxyd. D., Adsorptionsverm. f. Luft. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
2-Kupfer-1-oxyd. Verh. geg. Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
Kupferstein. Bldg. v. Haarkupfer i. —. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
Kupfer-1-sulfid. Mischkristst. m. Zinksulfid. D. Balarew, R. Kaischew, 167, 237.
2-Kupfer-1-sulfid. Diffusion i. Silberjodid i. festem Zustand. C. Tumbandt, W. Jost, 166, 27.
 — Legg. m. Eisen-1-sulfid; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Bldg. v. Haarkupfer. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
 — Zerfall s. Mischkristst. m. FeS unter Haarkupferbldg. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.

L.

- Legierungen, binäre, v. Aluminium m. Thorium; Erstarrungsdiagramm, Kleingefüge.** A. Leber, 166, 16.
- v. Eisen; Bldg. b. Erhitzen v. Eisenpulver m. anderen Metallen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
 - v. Eisen m. Kohlenstoff; Abhängigkeit d. Eigenschaften v. d. Zusammensetzung. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
 - v. Eisen m. Kohlenstoff; Anlaßvorgänge i. gehärtetem Stahl. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
 - v. Eisen-1-sulfid u. 2-Kupfer-1-sulfid; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
 - v. Gold m. Nickel od. Palladium; Erstarrungsdiagramm. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
 - v. Gold m. Quecksilber; Zähigkeit. G. Tammann, J. Hinnüber, 167, 230.
 - v. Kupfer m. Silicium; Leitverm., elektr., Zugfestigkeit, Reckung. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 31.
 - Mischungswärme d. Kompp. M. Kawakami, 167, 345.
 - v. Platin m. Silber; Härte, Kleingefüge; el. Leitverm. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
 - m. Verbindungsldg.; Eutekt. Gefrierpunktserniedrigung in Bez. z. d. Smpp. d. Kompp. u. d. Verbb. E. Kordes, 168, 177.
 - v. Wolfram u. Eisen; Bldg. durch Diffusion; Kleingef. u. Resistenzgrenzen. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.
- Legierungen, ternäre, v. Gold m. Nickel u. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef.** W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- Leitvermögen, elektrisches v. Hydrosolen v. ThO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 usw.; Änderung b. Altern.** N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- v. Kobaltchlorid i. Pyridin. A. Hantzsch, 166, 237.
 - v. Kupfer-Siliciumlegg. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 31.
 - v. Platin-Silberlegg. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
- Licht.** Einw. a. komplexe Eisencyanide. S. Jimori, 167, 145.
- Litergewicht v. Sauerstoff u. Stickstoff.** E. Moles, 167, 40.
- v. Stickstoff. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
- Lithium-1-borat-8-Hydrat.** Darst., Entwäss., Lösl. H. Menzel, 166, 63.
- Lithium-per-borat-1-Hydrat.** Darst., Lösl., Verh. b. Entwässern, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, 167, 193.
- Lithium-per-borat-2-Hydrat.** Darst., Lösl., Verh. b. Entwässern, chem. Rkk., Konst. H. Menzel, 167, 193.
- Lithiumbromid.** Einfl. a. d. Potential d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
- Lithiumchlorat- $\frac{1}{3}$ -Hydrat.** Darst., Smp. L. Berg, 166, 231.
- Lithiumchlorat-1-Hydrat.** Darst., Smp. L. Berg, 166, 231.
- Lithiumchlorat-3-Hydrat.** Darst., Smp. L. Berg, 166, 231.
- Lithiumchlorid.** Einfl. a. d. Pot. d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
- Lithiumion.** Hydratation. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Lithiumsulfat.** Einfl. a. d. Kristallform v. BaSO_4 . D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
- Löslichkeit v. Alkali-per-boraten.** H. Menzel, 167, 193.
- v. Arsensäure u. Natriumarsenaten. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
 - v. Bariumbromid i. W. u. Bromwasserstoffsäure. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
 - v. Bariumsulfat. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
 - v. Berylliumhydroxyd i. NaOH-lsgg. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skalik, 166, 244.
 - Best. durch potentiometr. Maßanalyse. F. L. Hahn, R. Schulze, 166, 213.
 - v. Boraten v. Li, Na, K, NH_4 . H. Menzel, 166, 63.
 - v. Silberchlorid; Nichtexistenz d. „unlös.“ Form. F. L. Hahn, R. Schulze, 166, 213.

- Löslichkeit v. Wasserstoff in Kautschuk unter Druck.** G. Tammann, K. Bochow, 168, 322.
 — v. Zirkonium-1-oxy-2-chlorid i. HCl-lsg. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
Löslichkeitsbeeinflussung v. Bariumbromid durch HBr. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
Lösung v. Alkalisalzen; Zähigkeiten; Bez. z. Zähigkeit i. W. b. versch. Drucken. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
Lösungswärme, s. Wärmestörung d. Lsg.
Luft. Adsorption durch Pulver. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
 — Einfl. a. d. Zustandsänderung v. Silberspiegeln b. Erhitzen. J. Sawai, O. Morisawa, 168, 49.

M.

- Magnesium-2-hydroxyd.** Krist. Formen; Röntgenogramm. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
Magnesiumoxyd. Einfl. a. d. Gleichgew. i. Syst.: Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
Magnetismus v. 3-Eisen-1-carbid. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
Mangan. Einfl. a. d. magn. Uwp. v. Fe₃C. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
Per-Manganat. Rk.-mechanismus m. Arsenit i. schwefelsaurer Lsg. J. Holluta, 168, 361.
Mangan-2-fluorid. Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Mangan-2-fluorid-4-Hydrat. D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Mangan-2-fluorid-1-Hydrat-1-Ammoniak. Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Mangan-2-fluorid-1-Hydrat-5-Ammoniak. Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Mangan-1-Hydrazinium-2-sulfit. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
Mangan-2-oxyd. Reduktion, elektrochem. a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
Martensit. Umwandlg. b. Anlassen v. gehärtetem Stahl. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
Maßanalyse. Fällungsmethode m. Adsorptionsindicator für Hg₂⁺⁺ mit Br'. R. Burstein, 168, 325.
 — Jodometrie v. Poly-Thionaten neben anderen SS. d. Schwefels. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
 — Neutralisationsmethode v. Aluminium u. Eisen (Fe^{III}). P. Drossbach, 166, 225.
Maßanalyse, mikrochemische. Apparate; Einfl. d. Konz. d. Lsgg. auf die Genauigkeit. W. Geilmann, R. Höltje, 167, 113.
 — Oxydimetrie v. Calcium u. Jodometrie v. Barium; Best. v. Ca u. Ba nebeneinander. W. Geilmann, R. Höltje, 167, 128.
Maßanalyse, potentiometrische, z. Löslichkeitsbest.; Anwdg. a. d. Lösl. v. Silberchlorid. F. L. Hahn, R. Schulze, 166, 213.
 — Neutralisationsmeth. v. Aluminium u. Eisen (Fe^{III}). P. Drossbach, 166, 225.
 — Oxydimetrie v. Cer m. Wismutat. K. Someya, 168, 56.
 — Oxydimetrie v. Kupfer, Gold, Silber u. Quecksilber m. CrCl₂-lsg., einzeln, nebeneinander od. neben anderen Metallen. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
 — Reduktionsverf. z. Best. v. Zinn u. Antimon nebeneinander m. Cr^{II}-lsg. H. Brintzinger, F. Rodis, 166, 53.
Massenwirkungsgesetz. Anwdg. a. d. Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, 167, 254.
Metalle. Gefrierpunktserniedrigung, eutekt., i. bin. Systst. E. Kordes, 167, 97.
 — Mischungswärme. M. Kawakami, 167, 345.
 — Oberflächenveredlung durch Diffusion. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.

- Metalle, unedle.** Nachw. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Metallfluoride.** Verhalten gegen Ammoniak. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Metallsalze.** Einw. ihrer Lsgg. a. Silicatlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
- Milchsäure.** Oxydation durch CrO_4^{2-} unter Bldg. v. Cr^{V} -verbb. C. Wagner, 168, 279.
- Minerale.** Bauxit, Hydrargillit; Röntgenogramme. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Chilesalpeter, Entstehung. E. Wilke-Dörfurt, 168, 203.
- Mineralwässer als Katalysatoren d. Benzidin- H_2O_2 -rk. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
- Orthoklas, Verh. geg. W. u. CO_2 b. Erhitzen u. unter Druck. O. K. Botwinkin, 167, 190.
- Vulkanasche; Verwendbarkeit z. Herst. v. hydraul. Mörtel. H. Brintzinger, W. Brintzinger, 168, 93.
- Mineralwasser.** „Aktivität“ v. Eisenquellen. A. Simon, K. Kötschau, G. Buss, 168, 129.
- Katalytische Wirkung b. d. Benzidin- H_2O_2 -rk. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
- Mischkristalle v. Bariumsulfat m. Alkalisalzen u. v. Ammoniumchlorid m. Eisen-3-chlorid.** D. Balarew, 168, 292.
- v. Bariumsulfat m. KMnO_4 u. anderen Salzen. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
- v. Bariumsulfat m. Kalium-*per*-manganat u. v. Kupfersulfid m. Zinksulfid. D. Balarew, R. Kaischew, 167, 237.
- v. Eisen m. Eisen-1-oxyd u. v. 3-Eisen-4-oxyd m. Eisen-1-oxyd; ihre Gleichgew. i. Ggw. v. CO u. CO_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- v. Eisen m. Sauerstoff u. Kohle; Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
- v. Gold m. Nickel u. v. Gold m. Nickel u. Palladium. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- v. 2-Kupfer-1-sulfid m. Eisen-1-sulfid; Zerfall unter Bldg. v. Haarkupfer. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- v. Wolfram u. Thorium. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 107.
- Mischungswärme s. Wärmetönung der Mischung.**
- Mörtel, hydraulischer, aus Vulkanasche.** H. Brintzinger, W. Brintzinger, 168, 93.
- Molarraum v. Berylliumhalogenid-Ammoniakaten u. Cadmiumjodid-Pyridinverbb.** W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Molarraum, normaler, v. Stickstoff.** E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
- v. Stickstoff u. Sauerstoff. E. Moles, 167, 40.
- Molarrefraktion.** Bez. z. $c_p - c_v$ v. Flüssigkeiten. W. Herz, 166, 155.
- Molekelzahl i. d. Raumeinheit; Bez. z. Zähigkeit.** W. Herz, 168, 89.

N.

- Natrium.** Best., elektrolyt., nach Drossbach. H. Ginsberg, 167, 183.
- Einw. d. Dampfes auf Kohlenstoff. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
- Mischungswärme m. Kd od. Hg. M. Kawakami, 167, 345.
- Natriumamalgam.** Anwdg. z. Reduktion v. Ruthenium-3-chlorid u. s. Komplexsalzen. H. Remy, Th. Wagner, 168, 1.
- Natrium-2-Hydro-1-arsenat-1-Hydrat.** Lösl., i. Syst. $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 2-Natrium-1-Hydro-1-arsenat-7-Hydrat.** Lösl. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- 2-Natrium-1-Hydro-1-arsenat-12-Hydrat.** Lösl. i. Syst. $\text{Na}_2\text{O-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
- Natrium-1-borat-4-Hydrat.** Darst., Entwäss., Konst., Röntgenogramm. H. Menzel, 166, 63.
- Natrium-5-borat-5-Hydrat.** Darst., Entwäss., Konst. H. Menzel, 166, 63.

- 2-Natrium-4-borat-5-Hydrat.** Darst. H. Menzel, 166, 63.
2-Natrium-4-borat-10-Hydrat. Darst., Lösl., Entwäss., Konst., Röntgenogramm. H. Menzel, 166, 63.
Natrium-per-borat-1-Hydrat. Verh. b. Erhitzen. H. Menzel, 167, 193.
Natrium-per-borat-4-Hydrat. Entwässerung. H. Menzel, 167, 193.
Natriumbromid. Einfl. a. d. Potential d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
Natriumcarbonat. Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
Natriumchlorid. Einfl. a. d. Potential d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
Natriumnitrat. Entstehung d. natürl. Chilesalpeters. E. Wilke-Dörfurt, 168, 203.
Natriumoxyd. Gleichgew., het., i. Syst. $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.
Natrium-meta-silicat. Einw. a. Metallsalzlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
Natriumsulfat. Einfl. a. d. Kristallform v. BaSO_4 . D. Balarew, R. Katschew, G. Kratschew, 168, 154.
Neutralsalze. Einfl. a. d. Potential d. Wasserstoffelektrode. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
Nickel. Legg., bin., m. Gold od. Palladium; Erstarrungs- u. Umwandlungsdiagramm. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
 — Legg., tern., m. Gold u. Palladium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
Nickel-2-chlorid. Verh. s. Lsgg. gegen Alkalisilicatlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
Nickelfluorid. Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Nickelfluorid-4-Hydrat. D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Nickel-2-fluorid-1-Hydrat-1-Ammoniak. Diss.-druck, Bldgs.-wärme, W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Nickel-2-fluorid-1-Hydrat-5-Ammoniak. Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
Nickelnitrit-2-Hydrazin. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
Nickel-1-oxyd. Verh. geg. Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
Nickel-2-oxyd. M. Le Blanc, H. Sachse, 168, 15.
Nickeloxyd, schwarzes. Zusammensetzung der auf verschiedenen Wegen hergestellten Produkte. M. Le Blanc, H. Sachse, 168, 15.
Nickelsulfit-2-Hydrazin-1-Hydrat. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
Nickelsulfit-3-Hydrazin-1-Hydrat. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
4-Nickelsulfit-3-Hydrazin-7-Hydrat. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
Nitrite v. Metallen; Komplexverbb. m. Hydrazin. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
Nitroxyl. Bldg. b. d. katalyt. Verbrenng. v. Ammoniak. L. Andrussow, 166, 60.

O.

- Oberfläche, spezifische.** Einfl. a. d. Geschw. d. Dialyse. H. Brintzinger, 168, 145.
Oberflächenspannung. Bez. z. $c_p - c_v$ v. Flüssigkeiten. W. Herz, 166, 155.
Oberflächenveredlung v. Metallen durch Diffusion; Diff. v. W. i. Eisen. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.
Organische Flüssigkeiten. Bezz. zw. Zähigkeit u. Molekelzahl. W. Herz, 168, 89.
Organische Verbindungen. Schwingungszahlen. W. Herz, 166, 110.
Orthoklas. Verh. geg. W. u. CO_2 b. Erhitzen u. unter Druck. O. K. Botwinkin, 167, 190.
Oxalsäure. Oxydation durch $\text{CrO}_4^{''}$ unter Bldg. v. Cr^{v} -verbb. C. Wagner, 168, 279.
Oxo-austenit s. Oxo-Austenit.
Oxoferrit s. Oxo-ferrit.
Oxydation m. Chromsäure; Nachw. v. Cr^{v} -verbb. als Zwischenprodd. C. Wagner, 168, 279.

- Oxydation v. Eisen durch Kohlen-2-oxyd; Gleichgeww. d. Rk. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
 — durch Wasserstoff-per-oxyd. Rk.-mechanismus.* P. N. Raikow, 168, 297.
 Oxydhydrate v. Be, Zn, Al, Cr, Mg; Versch. krist. Formen; Röntgeninterferenzen. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.

P.

- Palladium. Legg., bin., m. Gold od. Nickel; Erstarrungsdiagramm. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
 — Legg., tern., m. Gold u. Nickel; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
 Pentaerythrit. Kristallstruktur. A. Schleede, E. Schneider, 168, 313.
 Phasenregel. Definition v. „Stoff“ u. „Komponente“. R. Wegscheider, 168, 33.
 Phosphor. Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
 Platin. Legg. m. Silber; Härte, Kleingefüge, el. Leitverm. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
 Polarisation, galvanische. Theorie. D. Reichinstein, 168, 189.
 Polymorphie v. Bariumsulfat. D. Balarew, R. Kaischew, G. Kratschew, 168, 154.
 — v. Eisen. F. Wever, 168, 327.
 — d. Hydroxyde v. Be, Zn, Al, Cr, Mg u. Hg. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
 — v. Quecksilberdoppeljodiden. G. Tammann, G. Veszi, 168, 46.
 — v. Silberchlorid; Nichtexistenz d. „unlös.“ Form. F. L. Hahn, R. Schulze, 166, 213.
 Porzellan. Verh. geg. d. Dampf v. Alkalimetallen. G. Tammann, A. Sworykin, 168, 218.
 Porzellanfrittentiegel. Verh. b. Filtration v. W. u. Lsgg. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
 Potential, galvanisches, v. Eisen-4-Kalium-6-cyanidlsgg.; zeitl. Änderung. S. Jimori, 167, 145.
 — — d. Wasserstoffelektrode; Einfl. v. Neutralsalzen. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
 Propionsäure. Einw. a. Titan-4-chlorid. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
 Prussi-aquo-Kalium. Bldg. i. Eisen-3-Kalium-6-cyanidlsgg. S. Jimori, 167, 145.
 Prusso-aquo-Kalium. Bldg. i. Eisen-3-Kalium-6-cyanidlsgg. S. Jimori, 167, 145.
 Pulver. Red. ihres Gew. auf Vak. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
 Pulver, gepreßte. Einfl. v. W. a. ihre Festigkeit nach Erhitzen. B. Garre, 167, 77.
 Pyridin. Raumbeanspruchung i. s. Verbb. m. Cadmiumjodid. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
 Pyrogallol. Komplexverbb. m. Arsensäure. A. Rosenheim, St. Thon, 167, 1.

Q

- Quarzfrittentiegel. Verh. b. Filtration v. W. u. Lsgg. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
 Quecksilber. Best., maßanalyt., v. Hg_2^{++} m. Br u. Adsorptionsindicator. R. Burstein, 168, 325.
 — Best., maßanalyt.-potentiometr. m. CrCl_2 -lsg. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
 — Einfl. a. d. Gleichgeww. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.
 — Mischungswärme m. K, Na od. Sn. M. Kawakami, 167, 345.
 — Zähigkeit, gemessen i. Metallkapillaren; Einfl. v. Metallzusätzen. G. Tammann, J. Hinnüber, 167, 230.
 2-Quecksilber-2-chlorid. Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.

- Quecksilber-2-chlorid-2-Ammoniak.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- Quecksilber-1-fluorid.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilber-2-fluorid-Ammoniakate.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilber-2-fluorid-1-Ammoniak.** W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilber-2-fluorid-2-Ammoniak.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilber-2-fluorid-4-Ammoniak.** Darst., Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilber-2-fluorid-5-Ammoniak.** Darst., Abbau, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Quecksilberfulminat.** Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Quecksilber-2-jodid.** Tripelsalz m. Rb- u. Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Quecksilber-2-Kupfer-4-jodid.** Umwandlung durch Reibung. G. Tammann, G. Veszi, 168, 46.
- Quecksilber-1-oxyd.** Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Quecksilberoxyd.** Röntgenogramm d. gelben u. roten Form. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Quecksilber-2-Silber-4-jodid.** Umwandlung durch Reibung. G. Tammann, G. Veszi, 168, 46.
- Quecksilber-1-sulfid.** Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.

R.

- Radikale.** Stabilisierung durch energieliefernde Rkk. W. Biltz, 166, 275.
- Radio-Actinium.** Verteilg. zw. SS.-lsgg. u. Äther; Reindarst., Zerfallskonst., chem. Charakter. L. Imre, 166, 1.
- Radioaktive Stoffe.** Frakt. Kristallisation. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Radioaktivität.** Radio-Actinium; Darst., Verteilg. zw. SS.-lsg. u. Äther, chem. Charakter; Zerfallskonstante. L. Imre, 166, 1.
- Radium.** Anreicherung durch frakt. Krist. v. Ra-BaBr₂ aus bromwasserstoffs. Lsgg. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Radium F.** Fällung auf Gold z. Nachw. v. unedlen Metallen. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Radiumbromid.** Verteilg. zw. Bariumbromid u. d. bromwasserstoffs. Lsg. nach d. Verteilungssatz. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Reaktionen zw. festen Stoffen m. Gasentwicklung.** W. Jander, 168, 113.
- Reaktionen, exotherme, zw. festen Stoffen (BaCO₃ + WO₃ u. Ag₂SO₄ + PbO); Rk.-geschw.** W. Jander, 166, 31.
- Reaktionsgeschwindigkeit d. Dialyse.** H. Brintzinger, 168, 145, 150.
- d. Reduktion v. Chromsäure durch Jodwasserstoff bei Induktion durch Ferrosalz. C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- d. Umsetzung zw. festen Stoffen m. exotherm. Verlauf (BaCO₃ + WO₃ u. Ag₂SO₄ + PbO). W. Jander, 166, 31.
- Reaktionskinetik d. Reduktion v. CrO₄'' durch J' m. Fe'' als Induktor; Cr^V als Zwischenstufe.** C. Wagner, W. Preiss, 168, 265.
- Reaktionsmechanismus zw. Arsenit und Per-Manganat i. schwefels. Lsg.** J. Holluta, 168, 361.
- d. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure. C. Wagner, 168, 279.
- v. Wasserstoff-per-oxyd b. Oxydationen u. Reduktionen. P. N. Raikow, 168, 297.
- Reckung v. Kupfer-Siliciumlegg.** W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 31.
- Reduktion v. Eisenoxyden m. Kohlenoxyd; Gleichgew. d. Rkk.** R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- durch Wasserstoff-per-oxyd; Rk.-mechanismus. P. N. Raikow, 168, 297.
- Reduktion, elektrochemische, v. festen Elektroden.** K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.

Reibung, innere, s. Zähigkeit.

Resistenzgrenzen d. Wolfram-Eisenlsgg. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.

Rhodan. Bldg. b. Oxydation v. Rhodanwasserstoff durch CrO_4'' .
C. Wagner, 168, 279.

Rhodanwasserstoffsäure. Oxydation durch CrO_4'' unter Bldg. v. Rhodan
u. Cr^v -verbb. C. Wagner, 168, 279.

Röntgeninterferenzen v. Boraten d. Alkalimetalle. H. Menzel, 166, 63.

— d. Hydroxyde v. Be, Zn, Al, Mg u. Cr. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks,
166, 244.

— v. Kohlenstoff. O. Ruff, P. Mautner, F. Ebert, 167, 185.

Rubidiumjodid. Tripelsalze m. Gold- u. anderen Metalljodiden. E. S. Burkser,
S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.

Ruthenium-1-chlorid. Darst. d. Lsg. durch Reduktion v. RuCl_3 . H. Remy,
Th. Wagner, 168, 1.

Ruthenium-2-chlorid. Darst. d. Lsg. durch Reduktion v. RuCl_3 . H. Remy,
Th. Wagner, 168, 1.

Ruthenium-3-chlorid. Darst. d. lösl. u. d. unlösl. Form; Reduktion durch
Natriumamalgam od. Alkohol. H. Remy, Th. Wagner, 168, 1.

Ruthenium-2-Hydro-3-chlorid (Ru^I). Darst. d. Lsg. H. Remy, Th. Wagner,
168, 1.

Ruthenium-2-Kalium-5-chlorid (Ru^{III}). Red. durch Na-amalgam. H. Remy,
Th. Wagner, 168, 1.

S.

Säuren. Einw. a. Glas. O. K. Botwinkin, A. M. Tanchilewitsch, 168, 356.

Salzlegierungen v. Kupfer-1-chlorid m. Kupfer-2-chlorid; Erstarrungs-
diagramm, Diss.-druck, Dichte. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.

Sauerstoff. Adsorption durch Pulver. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.

— Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.

— Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O_2 . R. Schenck, 167, 254.

— Litergew. u. norm. Molarraum. E. Moles, 167, 40.

— Zustandsdiagramm d. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff.
R. Schenck, 167, 315.

Schichtkristalle. Diffusion in ihnen. E. Dittler, 168, 309.

Schiebung, einfache, d. Eisenkristalle b. Walzen. G. Tammann, A. Heinzel,
167, 173.

Schmelzen, eutektisches, v. bin. Gemischen; Bez. d. eutekt. Temp. u. Konz.
zu den Smpp. d. Kompp. E. Kordes, 167, 97.

Schmelzpunkt d. Kompp. v. bin. Gemischen; Bezz. z. eutekt. Gefrier-
punktserniedrigung. E. Kordes, 168, 177.

— v. Lithiumchlorathydraten. L. Berg, 166, 231.

— v. Metallen, Elektrolyten u. anderen Verbb.; ihre Bezz. zu den eutekt.
Gefrierpunktserniedrigungen d. Kompp. i. bin. Systst. E. Kordes, 167, 97.

Schmelzwärme s. Wärmetönung d. Schmelzens.

Schwefel. Best. d. sulfidisch gebundenen in Gläsern. H. Heinrichs,
166, 299.

— Best. neben Poly-Thionaten. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.

— Erhitzungslinie d. Gemische m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter,
167, 401.

Schwefelkohlenstoff. Filtrationserscheinungen b. Filtrieren durch Fritten.
A. Simon, W. Neth, 168, 221.

Schwefel-2-oxyd. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4$.
E. Greulich, 168, 197.

Schwefel-3-oxyd. Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeSO}_4$.
E. Greulich, 168, 197.

Schwefel-sol. Zähigkeit u. el. Leitverm. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti,
168, 209.

Schwefelwasserstoff. Best., maßanalyt., neben Poly-Thionaten. A. Kurten-
acker, E. Goldbach, 166, 177.

Schwefligsäure. Best., maßanalyt., neben Poly-Thionaten. A. Kurten-
acker, E. Goldbach, 166, 177.

- Schwingungszahlen v. org. Verbb. W. Herz, 166, 110.
- Selen. Erhitzungslinie d. Gemische m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Siedepunktserhöhung, molare. Bez. z. $c_p - c_v$ v. Flüssigkeiten. W. Herz, 166, 155.
- Bez. z. mol. Gefrierpunktserniedrigung u. z. Schmelz- u. Verdampfungswärme. W. Herz, 168, 86.
- Silber. Best., maßanalyt.-potentiometr., m. CrCl_3 -Lsg., allein od. neben Au, Cu, Hg od. anderen Elementen. E. Zintl, G. Rienäcker, F. Schloffer, 168, 97.
- Legg. m. Platin; Härte, Kleingefüge; el. Leitverm. N. S. Kurnakow, W. A. Nemilow, 168, 339.
- Silberchlorid. Lösl., best. durch potentiom. Maßanalyse; Nichtexistenz d. unlösl. Form. F. L. Hahn, R. Schulze, 166, 213.
- Silbercyanid. Reduktion, elektrochem. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Silber-1-fluorid. Elektrolyse d. Lsg. A. Hettich, 167, 67.
- 2-Silber-1-fluorid. Darst., Kristallform, chem. u. physik. Verh., Konst., D. A. Hettich, 167, 67.
- Konst., Gitterenergie. E. Brody, Th. Millner, 168, 349.
- Kristallform. A. Hettich, 167, 75.
- Silber-1-fluorid-1-Ammoniak. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Silber-1-fluorid-1-Hydrat-2-Ammoniak. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Silberhalogenide. Verh. geg. Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Silberjodid. Diffusion i. 2-Kupfer-1-sulfid i. festem Zustand. C. Tubandt, W. Jost, 166, 27.
- Filtration d. koll. Lsg. durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Tripelsalz m. Rb- u. Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Silbernitrat. Schmelzwärme. A. Magnus, F. Oppenheimer, 168, 305.
- 2-Silber-1-oxyd. Rk.-geschw. d. Bldg. a. festem $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}$. W. Jander, 166, 31.
- Silberspiegel auf Glas; Zustandsänderung b. Erhitzen; Einfl. d. Gases. I. Sawai, O. Morisawa, 168, 49.
- Silbersulfat. Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. PbO i. festem Zustand. W. Jander, 166, 31.
- 2-Silber-1-sulfid. Diffusion i. Kupfer-1-jodid i. festem Zustand. C. Tubandt, W. Jost, 166, 27.
- Silicagel. Sorptions- u. Desorptionslinie. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
- Silicate. Best. v. Sulfiden i. ihnen. H. Heinrichs, 166, 299.
- Einw. a. Metallsalzlsgg. P. N. Grigorjew, 167, 137.
- Silicium. Einfl. a. d. magn. Uwp. v. Fe_3C . G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
- Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Legg., bin., m. Kupfer; Leitverm., elektr., Zugfestigkeit, Reckung. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 31.
- Silicium-4-chlorid. Lösungsverm. f. HCl ; Verss. z. Darst. v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Silicium-4-hydroxyd. Sorptions- u. Desorptionslinie. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.
- Silicium-4-hydroxyd-sol. Zähigkeit u. Leitverm. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Silicium-2-oxyd. D., Absorptionsverm. f. Luft u. and. Gase. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- Sole v. Thoriumhydroxyd, Cerhydroxyd, Ferrihydroxyd usw. Änderung v. Zähigkeit u. el. Leitverm. b. Altern. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Solvatation. Einfl. a. d. eutekt. Gefrierpunktserniedrigung i. bin. Systst. m. Verbindungsldg. E. Kordes, 168, 177.
- Sorptionslinie v. Adsorbentien (Silicagel); Vf. u. App. z. Best. W. Bachmann, L. Maier, 168, 61.

- Spektralanalyse.** Absorptionsspektrum v. kompl. Eisencyaniden. S. Jimori, 167, 145.
- Röntgenogramme v. Boraten d. Alkalimetalle. H. Menzel, 166, 63.
s. auch Röntgeninterferenzen.
- Spezifische Wärme,** s. Wärme, spezifische.
- Stabilisierung** v. chem. Verbb. durch energieliefernde Zusatzrkk. W. Biltz, 166, 275.
- Stahl, gehärteter,** Anlaßvorgänge. A. Merz, C. Pfannenschmidt, 167, 241.
- Stickstoff.** Adsorption durch Pulver. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- Atomgew. nach physiko-chem. Best. E. Moles, 167, 40.
- Litergew. u. Atomgew.; Neubest., Reindarst. d. Gases. E. Moles, J. M. Clavera, 167, 49.
- 2-Stickstoff-1-oxyd.** Dampfdruck s. Gemische m. HCl. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- Stoff, chemischer.** Definition f. d. Phasenregel. R. Wegscheider 168, 33.
- Sulfide.** Best. i. Gläsern. H. Heinrichs, 166, 299.
- Sulfite.** Best., maßanalyt.; neben *Poly-Thionaten*. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- v. Metallen; Doppelsalze u. Komplexverbb. m. Hydrazin. P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Systeme** a. festen Stoffen, die Gase entwickeln; het. Gleichgew. W. Jander, 168, 113.
- Systeme, binäre.** Bezz. zw. d. Gefrierpunktserniedrigungen d. Kompp. E. Kordes, 167, 97.
- v. Chlorwasserstoff m. Bromwasserstoff od. 2-Stickstoff-1-oxyd; Dampfdrucke. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- m. Verbindungsbildung; eutekt. Gefrierpunktserniedrigung. E. Kordes, 168, 177.
- System, ternäres,** v. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 254, 315.

T.

- Tautomerie** v. Wasserstoff-*per*-oxyd. P. N. Raikow, 168, 297.
- Tellur.** Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Nachw. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Tensiendrometer.** Anwdg. z. Untersuchung v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Thallium-1-jodid.** Zers. durch Elektronen. G. Tammann, G. Veszi, 168, 41.
- Thallium-3-jodid.** Tripelsalz m. Rb.- und Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- 3Thionat.** Best., maßanalyt., neben anderen *Poly-Thionaten* u. SS. d. Schwefels. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- 4Thionat.** Best., maßanalyt., neben anderen *Poly-Thionaten* u. SS. d. Schwefels. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- 5Thionat.** Best., maßanalyt., neben anderen *Poly-Thionaten* u. SS. d. Schwefels. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- Poly-Thionate.*** Best., maßanalyt., durch Jodometrie neben anderen SS. des Schwefels. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- Thiosulfat.** Best., maßanalyt., neben *Poly-Thionaten*. A. Kurtenacker, E. Goldbach, 166, 177.
- Thorium.** Bldg. i. Wolframglühdrähten. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 107.
- Legg., bin. m. Aluminium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef. A. Leber, 166, 16.
- Thoriumchlorid.** Verteilg. zw. SS.-lsgg. u. Äther. L. Imre, 166, 1.
- Thoriumhydroxydsol.** Zähigkeit u. el. Leitverm. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- Thorium-Kaliumfluorid.** Red. durch Aluminium, Bldg. v. Al-Th-legg. A. Leber, 166, 16.

- Thoriumoxyd. Verh. b. Erhitzen v. Wolframglühdrähten. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 107.
- Titan. Einfl. a. d. magn. Uwp. v. Fe_3C . G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.
- Titan-4-bromid. Verh. geg. Eisessig. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
- 2-Titan-4-bromid-4-acetat. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
- Titan-4-chlorid. Einw. a. Ameisen-, Propion-, Butter-, Valeriansäure. M. Giua, E. Monath, 166, 306.
- Lösungsverm. f. HCl ; Verss. z. Darst. v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Titan-2-oxyd. Red., elektrochem. a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Tonerde. Einfl. v. W. a. d. Festigkeit d. gepreßten Pulvers nach Erhitzen. B. Garre, 167, 77.

U.

- Umwandlung v. Quecksilber-2-Silber-4-jodid u. Quecksilber-2-Kupfer-4-jodid durch Reiben. G. Tammann, G. Veszi, 168, 46.
- Umwandlungslinie v. Gold-Nickellegg. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- Umwandlungspunkt v. Zink. G. J. Petrenko, 167, 411.
- Umwandlungspunkt, magnetischer, v. Eisen. F. Wever, 168, 327.
- v. 3-Eisen-1-carbid. G. Tammann, K. Ewig, 167, 385.

V.

- Valeriansäure. Einw. a. TiCl_4 . M. Giua, E. Monath, 166, 306.
- Verbindung, chemische. Definition f. d. Phasenregel. R. Wegscheider, 168, 33.
- Verbindungen, endotherme. Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzrkk. W. Biltz, 166, 275.
- Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.
- Verteilung v. Radio-Actinium u. Thorium zw. SS.-lsgg. u. Äther. L. Imre, 166, 1.
- v. Radiumbromid zw. Bariumbromid u. s. Lsg. Einfl. v. HBr . W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Verteilungssatz. Anwdg. a. d. frakt. Krist. v. Radium-Bariumbromidgemischen. W. Chlopin, B. Nikitin, 166, 311.
- Viscosität s. Zähigkeit.

W

- Wüfung v. Pulvern; Red. auf Vak. R. Ruer, J. Kuschmann, 166, 257.
- Wärme, spezifische, v. Flüssigkeiten b. konst. Druck u. konst. Vol.; Bez. ihrer Diff. zur Verdampfungswärme u. anderen Eigenschaften. W. Herz, 166, 155.
- Wärmetönung d. Bldg. v. Ammoniakaten d. Be-, Hg-, Cu-halogenide. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- d. Bldg. v. Ammoniakaten d. Metallfluoride. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- d. Bldg. v. $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$. A. Klemenc, O. Kohl, 168, 163.
- d. Dissoziation v. Eisen-1-sulfat. E. Greulich, 168, 197.
- d. Lsg. v. Ammoniakaten d. Be-, Hg-, Cu-halogenide. W. Biltz, K. A. Klatte, E. Rahlfs, 166, 339.
- d. Mischung v. Metallen. M. Kawakami, 167, 345.
- d. Schmelzens, Bez. z. Verdampfungswärme u. z. mol. Gefrierpunkterniedrigung u. Siedepunktserhöhung. W. Herz, 168, 86.
- d. Schmelzens v. Blei u. Silbernitrat. A. Magnus, F. Oppenheimer, 168, 305.
- d. Verdampfung; Bez. z. Schmelzwärme u. z. mol. Gefrierp.-erniedrigung u. Siedepunktserhöhung. W. Herz, 168, 86.
- d. Verdampfung v. Flüssigkeiten; Bez. z. $c_p - c_v$. W. Herz, 166, 155.

- Walzen.** Einfl. a. d. Kristallitenorientierung b. Eisen. G. Tammann, A. Heinzel, 167, 173.
- Wasser.** Einfl. a. d. Festigkeit gepreßter Pulver b. Erhitzen. B. Garre, 167, 77.
- Verh. b. Filtration durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Zähigkeit b. versch. Drucken. Bez. z. Zähigkeit v. Lsgg. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
- Wassergasgleichgewicht.** Bezz. z. d. Gleichgeww. i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Wasserstoff.** Adsorption (Löslichkeit) in Kautschuck unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 168, 322.
- Wasserstoffelektrode.** Einfl. v. Neutralsalzen a. d. Potential. J. Przeborowski, M. Fleissner, 167, 364.
- Wasserstoffionen.** Einfl. a. d. Filtrationserscheinungen durch Fritten. A. Simon, W. Neth, 168, 221.
- Hydratation. E. Schreiner, E. B. Schreiner, 166, 219.
- Wasserstoff-per-oxyd.** Einw. a. Borate. H. Menzel, 167, 193.
- Konstitution, Tautomerie, Rk.-mechanismus. P. N. Raikow, 168, 297.
- Verh. geg. Benzidin i. Ggw. v. Mineralwässern. L. Fresenius, H. Lederer, 166, 99.
- Wismut.** Mischungswärme m. Cd, Pb, Sn od. Zn. M. Kawakami, 167, 345.
- Wismutat.** Anwdg. z. Oxydation v. Ce⁺⁺⁺-lsgg. K. Someya, 168, 56.
- Wolfram.** Diffusion i. Eisen; Diffusionskoeff.; Kleingef. u. Einwirkungsgrenzen d. Legg. G. Grube, K. Schneider, 168, 17.
- Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Wolframglühdrähte** m. Thoriumoxydgehalt; Verh. b. Erhitzen. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 107.
- Wolfram-3-oxyd.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. BaCO₃ im festen Zustand. W. Jander, 166, 31.
- Reduktion, elektrochem. a. d. Kathode. K. Fischbeck, E. Einecke, 167, 21.
- Wüstit.** (Mischkristst. v. Fe₃O₄ m. FeO). Gleichgeww. i. Syst.: Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.
- Gleichgeww. i. Syst.: Fe-C-O₂. R. Schenck, 167, 254.
- Gleichgew. i. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.

Z.

- Zähigkeit v. Hydrosolen** d. ThO₂, CeO₂, Fe₂O₃ usw.; Änderung b. Altern. N. R. Dhar, D. N. Chakravarti, 168, 209.
- d. Lsgg. v. KCl, KBr, KJ, KNO₃, NH₄NO₃ u. NH₄Cl; Bezz. z. Zähigkeit i. W. unter Druck. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
- v. org. Flüss.; Bez. z. Molekelzahl. W. Herz, 168, 89.
- v. Quecksilber, gemessen i. Metallcapillaren; Einfl. v. Metallzusätzen. G. Tammann, J. Hinnüber, 167, 230.
- v. Wasser b. versch. Druck u. v. Lsgg. versch. Konz. G. Tammann, H. Rabe, 168, 73.
- Zerfallskonstante v. Radio-Actinium.** L. Imre, 166, 1.
- Zink.** Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Mischungswärme m. Bi, Cd, Sb, Sn od. Pb. M. Kawakami, 167, 345.
- Umwandlungsp. b. 175°. G. J. Petrenko, 167, 411.
- Zink-2-fluorid.** Ammoniakate, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Zink-2-fluorid-4-Hydrat.** D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Zink-2-fluorid-2-Hydrat-1/2-Ammoniak.** Darst., D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Zink-2-fluorid-2-Hydrat-3-Ammoniak.** Diss.-druck, Bldgs.-wärme, D. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.

- Zink-2-fluorid-2-Hydrat-4-Ammoniak.** Abbau. W. Biltz, E. Rahlfs, 166, 351.
- Zink-1-Hydrazinium-2-sulfit.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Zinkhydroxyd.** Krist. Formen; Röntgendiagramme, D. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Zinkjodid.** Tripelsalz m. Rb- u. Au-jodid. E. S. Burkser, S. G. Rubloff, A. M. Scharnowsky, 167, 87.
- Zinkoxyd.** Röntgenogramm. R. Fricke, C. Gottfried, W. Skaliks, 166, 244.
- Zinksulfid.** Mischkristst. m. Kupfer-1-sulfid. D. Balarew, R. Kaischew, 167, 237.
- Zinksulfit-2-Hydrazin-1,5-Hydrat.** P. Rây, B. K. Goswami, 168, 329.
- Zinn.** Best., maßanalyt.-potentiometr. neben Antimon m. Cr^{II} -lsg. H. Brintzinger, F. Rodis, 166, 53.
- Erhitzungslinie d. Gemisches m. Eisen. G. Tammann, K. Schaarwächter, 167, 401.
- Mischungswärme m. Bi, Cd, Hg, Pb od. Zn. M. Kawakami, 167, 345.
- Nachw. i. Gold. G. Tammann, O. Loebich, 168, 255.
- Zinn-2-Blei-6-jodid (Sn^{II}).** N. A. Tananaeff, J. Tananaeff, 167, 341.
- Zinn-4-chlorid.** Verh. geg. HCl ; Bldg. v. Chlorosäuren. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Zinn-2-Hydro-6-chlorid- α -Hydrat.** Bildg. a. Zinn-4-chloridhydraten u. Chlorwasserstoff. R. Schwarz, G. Meyer, 166, 190.
- Zinn-2-jodid.** Verb. m. Blei-2-jodid. N. A. Tananaeff, J. Tananaeff, 167, 341.
- Zirkonium-1-oxy-2-chlorid-8-Hydrat.** Darst., Lösl., Konst. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
- 2-Zirkonium-3-oxy-2-chlorid-3-Hydrat.** Konst. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
- Zirkonium-1-Hydro-1-oxy-3-chlorid-5(6)-Hydrat.** Darst., Konst. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
- Zirkonium-2-oxyd.** Darst. a. Erzen. P. Schmid-Waldshut, 167, 369.
- Zugfestigkeit v. Kupfer-Siliciumlegg.** W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 168, 31.
- Zustandsdiagramm d. Aluminium-Thoriumlegg.** A. Leber, 166, 16.
- d. Gold-Nickel-Palladiumlegg. W. Fraenkel, A. Stern, 166, 161.
- v. Kupfer-1-chlorid-Kupfer-2-chlorid-gemischen. W. Biltz, W. Fischer, 166, 290.
- d. 2-Kupfer-1-sulfid-Eisen-1-sulfid-legg. Ursache d. Haarkupfer-bldg. i. d. Legg. P. P. Fedotieff, D. N. Nedrigailoff, 167, 329.
- d. Syst.: Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. R. Schenck, 167, 315.
- d. Syst.: Fe-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 166, 113.

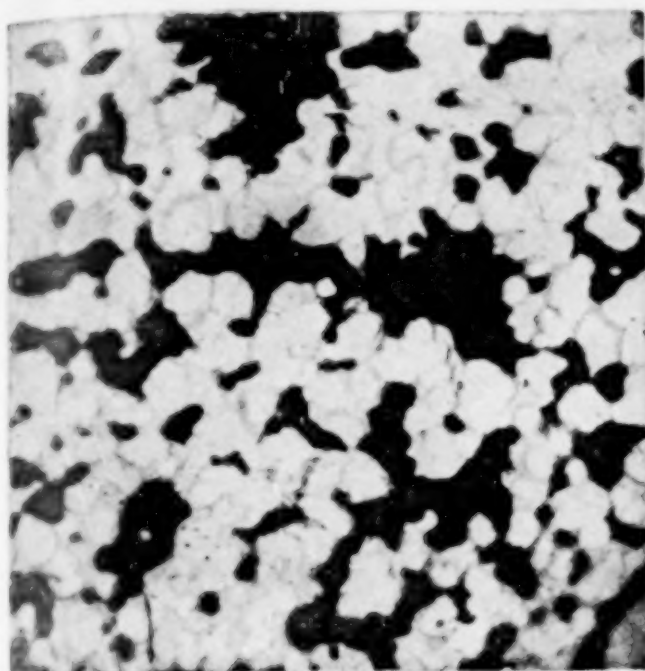


Fig. 1. 46,01% Pt. Nicht gegläht.

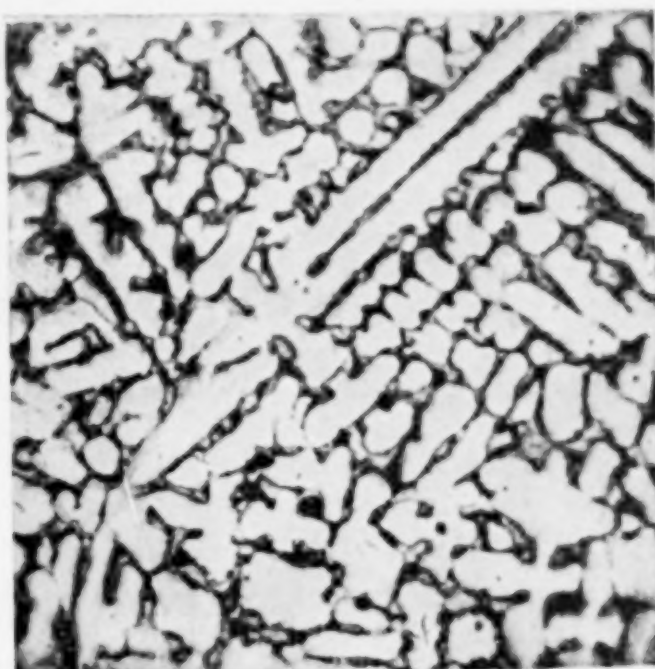


Fig. 2. 71,06% Pt. Nicht gegläht.

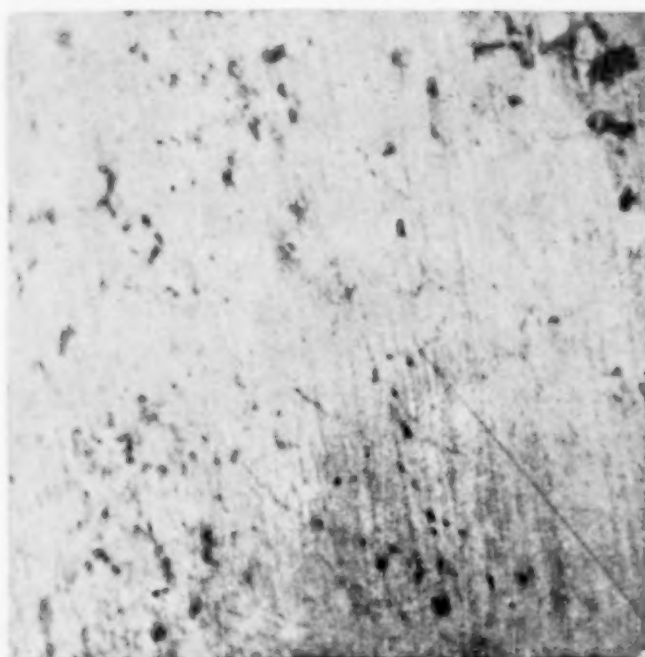


Fig. 3. 23,38% Pt. Gegläht bei 950°.

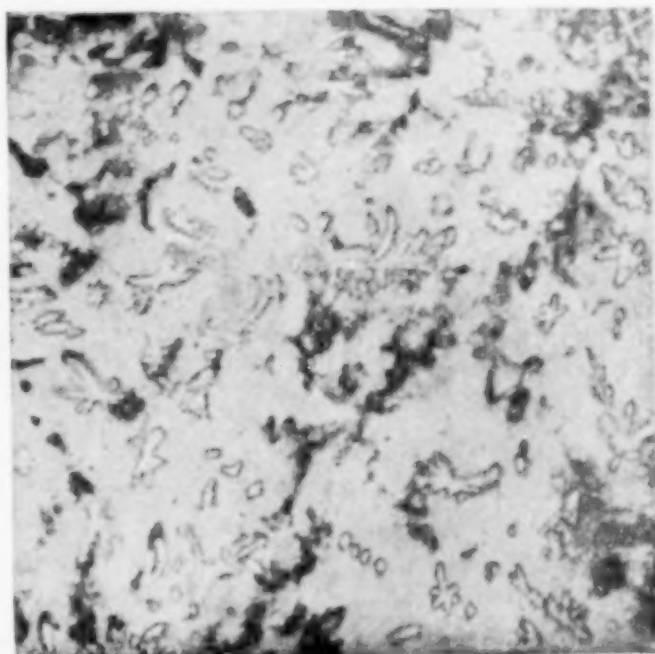


Fig. 4. 27,04% Pt. Gegläht bei 950°.

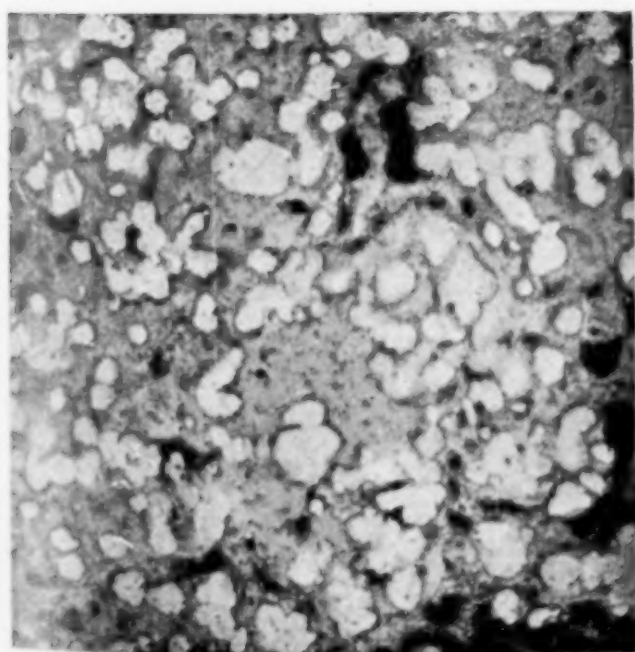


Fig. 5. 46,01% Pt. Gegläht bei 1050°.

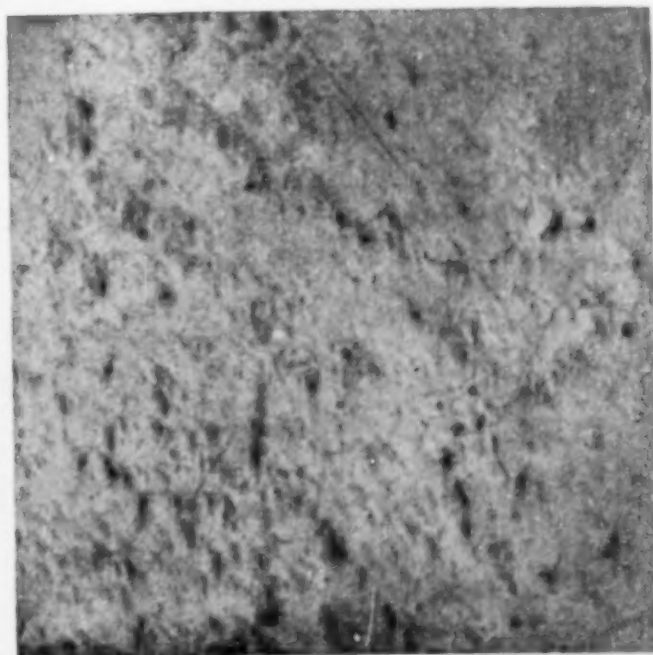


Fig. 6. 86,74% Pt. Gegläht bei 1050°.

N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 20. Januar 1928.

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 166—168. Bibliotheken, die Einbände sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
CARL WAGNER und WILHELM PREISS: Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz. (3. November 1927.)	265
CARL WAGNER: Über den Nachweis von Zwischenprodukten bei Oxydationen durch Chromsäure. (3. November 1927.)	279
D. BALAREW: Über neuartige Mischkristalle. VII. Das System Eisenchlorid-Ammoniumchlorid. (25. Oktober 1927.)	292
P. N. RAIKOW: Eine neue Theorie über die Struktur des Wasserstoffdioxyds und über den Mechanismus der Reaktionen bei seinen chemischen Umwandlungen. (29. Oktober 1927.)	297
A. MAGNUS und F. OPPENHEIMER: Isotherme Calorimetrie bei hohen Temperaturen. Mit einer Figur im Text. (12. Oktober 1927.)	305
E. DITTLER: Bemerkungen über die Diffusion in Schichtkristallen. (13. November 1927.)	309
ARTHUR SCHLEEDE und ERICH SCHNEIDER: Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur von Pentaerythrit. Mit 4 Figuren im Text. (29. Oktober 1927.)	313
G. TAMMANN und K. BOCHOW: Über die Aufnahme von Wasserstoff in Kautschuk unter erhöhtem Druck und das Verhalten des Kautschuks nach der Druckerniedrigung. Mit einer Figur im Text. (15. November 1927.)	322
R. BURSTEIN: Über die Titration nach Fajans. 2. Mitteilung. Bestimmung des Mercuroions und Bromions. (1. November 1927.)	325
FRANZ WEVER: Erwiderung an Herrn R. Ruer. (28. November 1927.)	327
PRIYADARANJAN RÂY und BIJOY KALI GOSWAMI: Verbindungen von Hydrazin mit Metallsulfiten und -nitriten. (10. August 1927.)	329
N. S. KURNAKOW und W. A. NEMILOW: Härte, Kleingefüge und elektrische Leitfähigkeit der Platin-Silberlegierungen. Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel. (8. August 1927.)	339
E. BRODY und TH. MILLNER: Zur Konstitution des Silbersubfluorids. (21. November 1927.)	349
O. K. BOTWINKIN und A. M. TANCHILEWITSCH: Über die Abhängigkeit der Alkali- und Säurebeständigkeit des Glases von der Konzentration der H ⁺ -Ionen. Mit 2 Figuren im Text. (12. November 1927.)	356
JOSEF HOLLUTA: Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsaurer Lösung. (4. November 1927.)	361
Achter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission	369
Register für die Bände 166—168	371

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten
werden im nächsten Hefte veröffentlicht.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen sind unter der Anschrift

Professor Dr. Richard Lorenz,

**Institut für physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M., Robert Mayerstrasse 2**

einzusenden. Der Verlag bittet die Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen und die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allg. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift.“

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu $\frac{1}{2}$ Bogen mit je 15 Pfg.,

bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,

Umschlag mit je 5 Pfg. berechnet.

Anschrift des Verlages: Leopold Voss, Leipzig, Salomonstr. 18b.

ADAM HILGER, LTD.

verabfolgen postfrei auf Verlangen illustrierte Kataloge über folgende von ihnen eingeführte Spezialinstrumente für optische Messungen.

WELLENLÄNGENSPEKTROMETER

(3850 bis 9000 Å, gewünschtenfalls mit
Weiterung bis zu 20 000 Å)

ULTRAVIOLETT-

WELLENLÄNGENSPEKTROMETER

(1850 bis 9000 Å)

INFRAROT-

WELLENLÄNGENSPEKTROMETER

(3800 bis 160 000 Å)

QUARZSPEKTROGRAPHEN

(1850 bis 10 000 Å, etc.)

VAKUUMSPEKTROGRAPHEN

(bis zu 360 Å)

FLUORESZENZSPEKTROGRAPHEN

SPEKTROPHOTOMETER

für ultraviolette Strahlung

REFRAKTOMETER

für ultraviolette Strahlung

RÖNTGENSPEKTROGRAPHEN

(Universalinstrumente für die Methoden
nach Bragg, Laue, Debye, Hull und die
Drehkristallmethode nach Schiebold u. a.)

sowie vollständige Ausrüstungen für die Anwendungen dieser Instrumente in Lehr-, Forschungs- und Fabriklaboratorien.

ADAM HILGER, LTD.

24, Rochester Place, London, NW1, England

STAATLICHE PORZELLAN- MANUFAKTUR MEISSEN

Gegründet 1710 Älteste Porzellanfabrik Europas Gegründet 1710

KERAMISCHE GERÄTE

In allen Abmessungen für technische und wissenschaftliche Zwecke

MEISSNER HARTPORZELLAN

säure- und alkalibeständig, auch unglasiert gasdicht

FEINKLINKERMASSE

besonders zähfest, säurebeständig. Hochfeuerfeste und poröse Masse

Angebote und Preislisten kostenlos!

Lehrbuch der Metallographie

Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen

Von

Gustav Tammann

Direktor des Instituts für physikalische Chemie in Göttingen

Dritte, erweiterte Auflage

XVIII, 450 Seiten mit 249 Figuren im Text und einer Tabelle. 1923

Rm. 14.20, geb. Rm. 16.—

Zeitschrift für angew. Chemie: Das vorliegende Tammannsche Buch ist in weitestem Sinne eine Chemie und Physik der Metalle und Legierungen. Wer Tammanns Arbeiten kennt, weiß, wie meisterhaft eine solche Übersicht über das ganze Gebiet aus seiner Feder sein muß. Das Buch ist gleich bedeutungsvoll für den Physiker und theoretischen Chemiker, wie andererseits für den Ingenieur, der mit Materialkunde zu tun hat. Neumann.

Zeitschrift für Metallkunde: Die 3. Auflage des bekannten klassischen Werkes ist wieder durch mehrere Abschnitte erweitert worden. In einigen neuen Teilen des Buches zieht Tammann einen sehr bemerkenswerten Vergleich zwischen den metallischen Stoffen und den Gesteinen, bei denen ebenfalls die ungeordnet faserige Struktur eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften bedeutet.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

JULIUS PETERS

Kalorimeter

in mehrfach patentierter Ausführung
für wissenschaftliche u. technische Zwecke

Verbrennungsbomben aus V₂A-Stahl

Gegründet 1893 **BERLIN NW 21** Stromstraße 39

Mit einer Beilage: Friedr. Vieweg & Sohn, Akt.-Ges., Braunschweig,
betr. Tammann: „Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte.“

Metzger & Wittig, Leipzig

